

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANTONIO CARLOS DE OLIVEIRA**

**OTIMIZAÇÃO DE ROTINA ANALÍTICA PARA ELEMENTOS  
TRAÇOS EM SEDIMENTO DE LAGOA POR ICP-OES.  
LAGOA JUARA-SERRA/ES**

Vitória  
2010

**ANTONIO CARLOS DE OLIVEIRA**

**OTIMIZAÇÃO DE ROTINA ANALÍTICA PARA ELEMENTOS  
TRAÇOS EM SEDIMENTO DE LAGOA POR ICP-OES  
LAGOA JUARA-SERRA/ES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química e Recursos Naturais.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Fontes Lelis.

Co-Orientador: Prof. Dr. Florindo dos Santos Braga

Vitória  
2010

# **Otimização de Rotina Analítica para Elementos Traços em Sedimento de Lagoa por ICP-OES. Lagoa Juara-Serra/ES**

**ANTONIO CARLOS DE OLIVEIRA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química e Recursos Naturais.

Aprovada em 26 de fevereiro de 2010.

## **COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria de Fátima Fontes Lelis  
Universidade Federal do Espírito Santo - ES  
Orientadora

---

Prof. Dr. Florindo dos Santos Braga  
Universidade Federal do Espírito Santo - ES  
Co-Orientador

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Eliana L. R. de Queiroz  
Universidade Federal de Viçosa - MG

---

Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro  
Universidade Federal do Espírito Santo – ES

---

Prof.Dr. Antonio Augusto Neves  
Universidade Federal de Viçosa

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)

(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

Oliveira, Antonio Carlos de, 1961-

O48o Otimização de rotina analítica para elementos traços em sedimento de lagoa por ICP-OES : Lagoa Juara-Serra/ES / Antonio Carlos de Oliveira. – 2010.

114 f. : il.

Orientadora: Maria de Fátima Fontes Lelis.

Co-Orientador: Florindo dos Santos Braga.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Elementos traços. 2. Sedimentos lacustres. 3. Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente. 4. Quimiometria. I. Lelis, Maria de Fátima Fontes. II. Braga, Florindo dos Santos. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54

---

Dedico este trabalho a Mariana, Pedro, Aline  
e Davi, meus amados filhos.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por todas as vezes que precisei e Ele me atendeu.

A minha amiga e orientadora Professora Dra. Maria de Fátima Fontes Lelis pelo acolhimento e por acreditar no meu trabalho, muito obrigado!

Ao meu Co-orientador Professor Dr. Florindo dos Santos Braga, da Engenharia Ambiental, pela confiança e oportunidade, oferecida com o treinamento e operação do ICP-OES, o que permitiu gerar esta dissertação.

A minha esposa Luciana pelo apoio e companheirismo.

Aos integrantes da Associação de Pescadores da Lagoa Juara (APLJ), por disponibilizar transporte, informação, e conhecimento da realidade local.

Ao pessoal do Laboratório de Caracterização de Resíduos (LACAR), pelo apoio prestado.

Ao LABPETRO pelo fornecimento de materiais e reagentes durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao aluno de iniciação científica Clebson Macrino pelo apoio operacional nas análises e por me ouvir, pacientemente, durante todo o tempo que trabalhamos juntos.

Ao professor Dr. Honório Coutinho de Jesus pela colaboração fornecendo o material de referência certificado.

Ao Professor Eloi coordenador do programa de PPGQUI e as secretárias Dirce e Ângela pelos serviços prestados.

Aos colegas do programa de pós-graduação em química da UFES por todos os momentos agradáveis que passamos juntos.

Ao meu amigo Me. Renzo Correia Silva, pelo companheirismo, e apoio na realização das análises termogravimétricas e na aplicação da análise por PCA.

A minha amiga Professora Dra. Ana Cristina Chiaradia do departamento de farmácia da UFES, pelo incentivo.

Aos meus pais Sr. Aminthas e Sra. Olga, pelo apoio que me dão até hoje, e a vida que me proporcionaram.

A todos que de alguma forma colaboraram para este trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho é avaliada a aplicação da técnica de ICP-OES para as determinações de elementos traços ambientalmente possíveis de entrar na cadeia alimentar, em amostras de sedimento de lagoa. Foram investigados os elementos: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr e Zn e o Al como um elemento majoritário, todos medidos na fração menor que 63µm do sedimento seco a 40°C, utilizando-se espectrômetro com vista radial, nebulizador V-groove, câmara de nebulização *Sturman-Master* e sistema de detecção baseado em dispositivo de acoplamento de carga (CCD). Investigou-se a robustez do plasma, velocidade de bombeamento, pressão na câmara de nebulização, potência da radio frequência, tempo de integração do sinal. Sob condições otimizadas foram obtidos os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ). Apesar de As e Se apresentarem os maiores LQ's, ainda assim, estes estão abaixo dos valores guias *Threshold Effects Levels* (TEL) e *Probable Effects Levels* (PEL), estabelecidos pela *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME), referência para a resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA 344). A metodologia foi desenvolvida mediante o uso do Material de Referência Certificado (MRC) MESS 3 sedimento marinho, obtendo-se concentrações concordantes com as certificadas (erro relativo <10%), exceto para Al, As e Cd apresentaram erro relativo em torno de 12%. A qualidade dos resultados foi avaliada considerando-se ainda a precisão (RSD<10%), ficando As, Cd, Pb e Se ligeiramente acima do desejado, e medidas de afastamento em ensaios duplicatas que apresentou resultados satisfatórios para todos os elementos traços pesquisados. O sedimento da Lagoa Juara – Serra/ES foi caracterizado por determinação da Matéria Orgânica Total (MOT) utilizando as técnicas de mufla a 550°C e análise termogravimétrica. O resultado de MOT por aquecimento em mufla apresentou resultado duas vezes maior que o obtido por termogravimetria. O resultado de elementos traços e MOT no sedimento, foram correlacionados com a turbidez e o pH da água superficial, por Análise de Componentes Principais (PCA) buscando conhecer as correlações positivas e negativas entre os grupos de parâmetros analisados. Observaram-se quatro grupos de parâmetros positivamente correlacionados: Pb, Ni, Ba, Cu, Mo e turbidez; Zn, Cr e Al; Co, Se, As e pH; Sr, Cd e MOT. O grupo do Cd e do Zn apresentaram correlação negativa, possivelmente devido à contribuição antrópica. O Cd apresentou valores acima do TEL, porém inferior ao PEL.

**Palavras-Chaves:** Cadeia alimentar, rádio frequência, elementos, concentrações, análises.

## ABSTRACT

This work evaluates the application of the technique of ICP-OES for the determination of trace elements that are environmentally viable in sediment samples from the lake. We investigated the elements As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr and Zn and Al as a majority element, all measured in the fraction less than 63 $\mu$ m sediment dried at 40°C using a spectrometer in view radial, V-groove nebulizer, a mist chamber Sturman-Master and detection system based on coupled device (CCD). We investigated the robustness of the plasma, pumping speed, pressure in the mist chamber, the power of radio frequency, integration time of the signal. Under optimum conditions was obtained limits of detection (LD) and the limits of quantification (LQ). Although the present and if the higher LQ's yet these are below the guides Threshold Effects Levels (TEL) and Probable Effects Levels (PEL) established by the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), which is a reference to the resolution of the National Council on Environment (CONAMA 344). The methodology was developed through the use of Certified Reference Material (CRM) MESS 3 marine sediment, resulting in concentrations consistent with the certified (relative error <10%), except for Al, As and Cd showed relative error on the throne of 12 %. The quality of the results was evaluated considering also the precision (RSD <10%) with As, Cd, Pb and Se only slightly higher than desired, and removal of duplicates that tests showed satisfactory results for all trace elements studied. The sediment of Lake Juara - Serra / ES was characterized by determination of Total Organic Matter (TOM) using the techniques of the oven at 550°C and thermogravimetric analysis (TA). The result of TOM by heating in a furnace results showed two times higher than that obtained by the derivative of the TA curve. The result of trace elements in sediment and TOM were correlated with turbidity and pH of surface water by Principal Component Analysis (PCA) getting to know the positive and negative correlations between groups of parameters. Observed four groups of parameters positively correlated: Pb, Ni, Ba, Cu, Mo and turbidity; Zn, Cr and Al; Co, Se, As and pH; Sr, Cd and TOM. The group of Cd and Zn were negatively correlated, possibly due to anthropogenic contribution. The Cd that had values above the TEL but below the PEL.

**Key Words:** Food chain, radio frequency components, concentrations, analysis.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Composição da Biosfera .....	21
Figura 2: Resumo do transporte de metais na água (M = elemento traço; L = $\text{HCO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , F, $\text{S}^{2-}$ , aminoácidos, sais orgânicos e partículas) .....	26
Figura 3: Resposta biológica à dependência na concentração de um nutriente essencial (curva sólida) e de uma substância perigosa curva tracejada .....	29
Figura 4: Princípios da PCA .....	38
Figura 5: Diagrama esquemático de uma fonte de plasma de argônio ....	42
Figura 6: Esquema de excitação no plasma indutivamente acoplado. M é o elemento traço a ser pesquisado .....	43
Figura 7: Componentes de um ICP-OES .....	44
Figura 8: Nebulizador Concêntrico .....	45
Figura 9: Nebulizador V-Groove .....	46
Figura 10: Nebulizador de Fluxo Cruzado .....	47
Figura 11: Nebulizador ultra-sônico .....	48
Figura 12: Câmara de nebulização ciclônica .....	49
Figura 13: Câmara de nebulização <i>Sturman-Master</i> .....	50
Figura 14: Câmara de Nebulização Refrigerada .....	50
Figura 15: Tocha de Quartzo .....	51
Figura 16: Detector CCD .....	53
Figura 17: Localização geográfica da Lagoa Juara – Serra /ES .....	56
Figura 18: (A) Coleta de sedimentos e (B) testemunho de Sedimento .....	57
Figura 19: Esquema representativo do fluxo de abertura da amostra – adaptado de USEP 3050B .....	59
Figura 20: Ilustração com dados de Ph .....	67
Figura 21: Ilustração com dados de turbidez (Ntu) da água da lagoa .....	68
Figura 22: Derivadas das curvas TG em função da temperatura para cada ponto amostral .....	72
Figura 23: Exemplo de curva TG (verde) e DTG (azul) para um mesmo ponto amostral .....	72
Figura 24: Matéria orgânica total por ponto de coleta, obtida por aquecimento em mufla a 550°C e pela termogravimetria .....	73
Figura 25: Variação da intensidade do Mn II 257,610 nm com a velocidade .....	81
Figura 26: Variação da intensidade (c/s) em função da pressão do nebulizador para o Pb 405,781 nm .....	82
Figura 27: Variação da intensidade (c/s) em função da pressão do nebulizador para o Pb 220,353 nm .....	83
Figura 28: Variação da intensidade (c/s) em função da potência da radio frequência para o Pb 405,781 nm .....	83
Figura 29: Variação da intensidade (c/s) em função da potência da radio frequência para o Pb 220,353 nm .....	84
Figura 30: Variação %RSD em função da potência da radio frequência	

para o Pb 220,353 nm .....	84
Figura 31: Variação %RSD em função da potência da radio frequência para o Pb 405,781 nm .....	85
Figura 32: Variação da intensidade (c/s) em função do tempo de integração (s) para o As 188,980nm .....	86
Figura 33: Variação %RSD em função do tempo de integração (s) para o As 188,980 nm .....	86
Figura 34: Valores de LD e LQ em ppm para os elementos traços em sedimento .....	89
Figura 35: Limites de quantificação em ppm para os elementos traços pesquisados .....	90
Figura 36: Concentração (ppm) dos elementos traços minoritários (<75 ppm), no sedimento da Lagoa Juara .....	94
Figura 37: Apresenta os loading (direção e ângulo), das variáveis analisadas .....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Teores de elementos traços na litosfera e metais em rochas ígneas e sedimentares .....	21
Tabela 2: Classificação dos elementos de acordo com a toxicidade e ocorrência .....	28
Tabela 3: Principais fontes de origem e toxicidade de elementos metálicos .....	30
Tabela 4: Valores pH da água superficial .....	67
Tabela 5: Classificação granulométrica de sedimento (CONAMA 344) ..	75
Tabela 6: Valores guias estabelecidos pela CCME para sedimentos .....	77
Tabela 7: Valores dos parâmetros fixos e variáveis do ICP-OES modelo 715 ES – Varian .....	79
Tabela 8: Condição de operação do ICP-OES Modelo 715 ES/Varian ...	87
Tabela 9: Valores de LD e LQ em $\text{mg.kg}^{-1}$ .....	89
Tabela 10: Elementos traços pesquisados no MESS 3, o comprimento de onda e o tipo de banda (I atômica ou II iônica) utilizado nas medidas, a energia da 1ª ionização, a classificação quanto temperatura de excitação (H ou S), os valores certificados para o MRC e o resultado obtido nas condições otimizadas .....	90
Tabela 11: Erro relativo(%) para os elementos traços pesquisados no MRC MESS 3 .....	91
Tabela 12: % RSD dos elementos traços obtido para a solução padrão a 0,5, 1,0, e 5,0 ppm .....	92
Tabela 13: Resultados de %RSD para a amostra de sedimento por ponto de coleta .....	93
Tabela 14: Resultado do afastamento em % do ensaio de duplicatas ....	93
Tabela 15: Resultado em $\text{mg kg}^{-1}$ , exceto para o Al (g/100g) para os elementos traços pesquisados no sedimento da lagoa Juara – Serra/ES	94

## SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	12
1.1 OBJETIVOS .....	14
1.1.1 Geral .....	14
1.1.2 Específicos .....	14
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
2.1 SEDIMENTO .....	15
2.2 METAIS PESADOS IMPORTANTES AMBIENTALMENTE	18
2.2.1 Elementos Traços na cadeia alimentar .....	26
2.3 LAGOA JUARA .....	34
2.4 INTERPRETAÇÕES DOS RESULTADOS - ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) .....	36
2.5 INSTRUMENTAÇÃO .....	40
2.5.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES) .....	41
2.5.2 Componentes do ICP-OES .....	43
2.5.3 Aplicação de ICP-OES .....	53
<b>3. MATERIAL E MÉTODO</b> .....	55
3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTO .....	55
3.2 PONTOS DE AMOSTRAGEM .....	56
3.3 COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	57
3.4 PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO .....	58
3.5 DISSOLUÇÃO .....	58
3.6 OTIMIZAÇÃO DO ICP-OES .....	60
3.6.1 Otimização Bombeamento para Nebulização .....	60
3.6.2 Otimização da Pressão de Nebulização .....	61
3.6.3 Otimização da Potência de RF .....	62
3.6.4 Influência do Tempo de Integração .....	62
3.6.5 Limite de detecção e quantificação .....	63
3.7 OBTENÇÃO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS .....	64
3.8 CONTROLE DA QUALIDADE DO MÉTODO ANALÍTICO	65

<b>4. RESULTADO E DISCUSSÃO .....</b>	<b>66</b>
4.1 PESQUISAS REALIZADAS NA ÁGUA SUPERFICIAL .....	66
4.2 SEDIMENTO .....	70
4.2.1 Coletor de sedimento .....	70
4.2.2 Acondicionamento e preservação .....	70
4.2.3 Caracterização do sedimento .....	71
4.2.4 Homogeneização e secagem de sedimento para análise de elementos traços .....	75
4.2.5 Digestão das amostras de sedimento .....	76
4.3 OTIMIZAÇÃO DO ICP-OES .....	78
4.3.1 Otimização da velocidade de bombeamento .....	81
4.3.2 Pressão do nebulizador .....	82
4.3.3 Otimização da potência da radio frequência .....	83
4.3.4 Otimização do tempo de integração .....	86
4.3.5 Robustez do método .....	88
4.4 QUALIDADE DOS RESULTADOS .....	88
4.4.1 Linearidade da curva .....	88
4.4.2 Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) .....	88
4.5 RESULTADOS OBTIDOS NO MRC MESS 3 .....	90
4.5.1 Exatidão .....	90
4.5.2 Precisão .....	92
4.5.3 Ensaios em duplicata .....	93
4.5.4 Resultado obtido para elementos traços no sedimento .....	94
4.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS .....	95
4.7 COMPARAÇÃO COM OS VALORES-GUIAS DO CCME .....	96
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>98</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>100</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>111</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A terra é um corpo dinâmico. Existe uma multiplicidade de ciclos que envolvem interações entre o manto, a crosta, a biosfera, a atmosfera e a hidrosfera. A circulação de materiais em ciclos designa-se por ciclo geoquímico e às composições estáveis que daí resultam por balanço geoquímico (SKINNER, 1986). Assim, segundo o mesmo autor, todas as rochas encontradas na crosta terrestre foram o resultado de um ou vários ciclos geoquímicos.

Segundo Moreira e Boaventura (2003), muitas conclusões podem ser tiradas do estudo destes ciclos, havendo duas de especial destaque: A primeira relaciona-se com a energia que entra e sai no decurso de um ciclo geoquímico: a que vem do interior da terra, provocando o movimento das placas, a colisão dos continentes e a formação dos vulcões, a energia que vem do sol, que aquece a superfície da terra, os ventos, as ondas, as correntes, a chuva, a erosão e muitos outros fenômenos que ocorrem à superfície. A segunda relaciona-se com o aumento crescente da intervenção humana nos ciclos geoquímicos, podendo modificar irremediavelmente os sistemas naturais. Estas duas fontes de energia determinam a evolução da Terra.

É importante conhecer o impacto da intervenção humana nos ciclos geoquímicos naturais, para poder prognosticar e controlar as suas consequências (JACKSON, 1997). O crescimento desenfreado de pólos urbanos está alheio às demandas ambientais que vão surgindo em função das atividades produtivas instaladas. Estas, por sua vez, desempenham um papel importante na sociedade como geradoras de benefícios, quanto à produção de bens de consumo, impostos e empregos (LEAL, 2006).

Atualmente, ações de fiscalização dos índices estabelecidos pela legislação têm criado a necessidade de desenvolvimento de metodologias apropriadas de mensuração do impacto antrópico. Diversos pesquisadores (MOTA, 1995; MOZETO, 1997; BARBOSA, 2006; YABE, 1995; TAVARES & CARVALHO, 1992; OLIVEIRA, 2007), têm voltado seu interesse para a quantificação de poluição por elementos traços em bacias hidrográficas, como na Lagoa Juara, em Jacaraípe – Serra/ES, reunindo dados sobre o impacto ambiental e suas complexas relações com as atividades econômicas.

O desenvolvimento de uma metodologia analítica para determinação da composição química de um sedimento específico torna-se de grande interesse, pois, permite monitorar e avaliar alterações em áreas terrestres e aquáticas, podendo também ser usada para identificação e descrições ambientais. Para que os resultados sejam representativos torna-se necessário padronizar todo procedimento analítico, desde a coleta, o preparo das amostras, de modo a solubilizar apenas a fração do sedimento a ser pesquisado para análise dos elementos desejados.

Pela importância deste ecossistema se desenvolveu este projeto com objetivo de estabelecer metodologia analítica por ICP-OES que se permitiria conhecer a magnitude da presença de elementos e traços no sedimento da lagoa Juara, para tanto, foi realizada uma coleta de sedimentos em sete pontos distintos da Lagoa Juara, no período de estiagem, para determinação dos seguintes elementos traços: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr e Zn e o Al como um elemento majoritário, todos medidos na fração menor que 63 $\mu$ m do sedimento seco e classificado granulometricamente. Amostras de água superficial também foram coletadas e analisadas com objetivo de comparar dados de elementos traços ligados ao sedimento e a fração solúvel. Estes elementos foram analisados utilizando um ICP-OES da VARIAN, modelo 715-ES com tocha radial, em primeiro lugar por sua capacidade de análise multielementar e em segundo, pelo limite de detecção capaz de quantificar elementos de baixa concentração. As condições analíticas relativas ao equipamento foram otimizadas para matriz estudada e os resultados obtidos foram avaliados quanto à precisão, exatidão e correlacionados por Análise das Componentes Principais (PCA).

## **1.1 OBJETIVOS**

### **1.1.1 Geral**

Este trabalho teve como principal objetivo a otimização de método de análise química por ICP-OES com visão radial, para elementos traços em sedimentos de lagoa costeira, para utilização em rotina de Laboratório.

### **1.1.2 Específicos**

- Determinação dos valores ótimos de velocidade de bombeamento, pressão do nebulizador, potência da rádio frequência e tempo de integração para análise por ICP-OES do sedimento da Lagoa Juara.
- Análise dos elementos: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Zn e Al.
- Caracterização da Matéria orgânica do sedimento por termogravimetria e comparação como método da Mufla 550°C.
- Controle da qualidade dos resultados.
- Aplicação da PCA na interpretação dos resultados, e correlações com pH e Turbidez da água.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 SEDIMENTO

O sedimento é por definição, todo material não consolidado, constituído por partículas de diferentes tamanhos, formas e composição química, transportadas por água, ar ou gelo, distribuído ao longo dos vales do sistema de drenagem e orientado a partir da interação constante e contínua dos processos de intemperismo e erosão (MUDROCH; MACKNIGHT, 1991). Esses processos, por sua vez, atuam sobre diversos tipos de rochas e/ou seus produtos de intemperização (MOREIRA; BOAVENTURA, 2003). Os processos de acumulação, reproprocessamento e transferência dos constituintes do sedimento se dão por precipitação através dos processos químicos e biológicos nos rios, lagos e águas oceânicas (MUDROCH & MACKNIGHT 1991), e a erosão natural é condicionada por diversos fatores, tais como a temperatura, a umidade, as características da precipitação e do escoamento superficial, a topografia, a natureza do solo e a matéria orgânica.

Os sedimentos são uma parte do ciclo geoquímico, no qual material particular é transportado dos continentes para os rios, lagos e oceanos. Forma-se na superfície terrestre à temperatura ambiente, sendo um material desagregado, isto é, não consolidado (JACKSON, 1997). A capacidade de fixação de elementos traços no sedimento depende, entre outros fatores, da natureza mineralógica, das características granulométricas, físicas e químicas dos sedimentos (BOAVENTURA, 1989). No ciclo hidrológico, cerca de 0,1% destes elementos poluentes encontram-se dissolvidos na água, enquanto que os restantes 99,9% estão armazenados nos sedimentos e nos solos (SANTOS 1999 *apud* COTTA, *et.al.*, 2006). Contudo, a fração dissolvida é a mais móvel e a mais biodisponível. Várias interações determinam a concentração dos elementos na fração dissolvida, tais como: pH, temperatura, estado de oxidação, salinidade, etc. (JONES & BOWSER, 1978).

Segundo Berger & Iams (1996), a constituição do sedimento pode ser representada basicamente por:

- a) Águas intersticiais, que preenchem os espaços entre as partículas e equivale à cerca de 50% do sedimento;
- b) Material inorgânico, rochas, fragmentos de conchas e grãos resultantes da erosão natural do material da crosta terrestre;
- c) Material orgânico que ocupa pequeno volume, mas é um componente importante, por conta da característica de sorção e biodisponibilidade de muitos contaminantes.
- d) Material de origem antrópica.

A superfície dos sedimentos pode absorver íons que estão em dissolução na água ou, pelo contrário, libertar íons que se dissolvem na água (CUNHA, 1974). As propriedades de acúmulo e de redistribuição de espécies nos sedimentos os qualificam como de extrema importância em estudos de impacto ambiental, pois registram em caráter mais permanente os efeitos de contaminação. Dependendo das características físicas e químicas do ambiente, contaminantes e nutrientes acumulados nos sedimentos podem ser disponibilizados para a coluna d'água, influenciando diretamente a qualidade desse compartimento Salomons & Forstner (1984), assim o perfil vertical e a composição química dos sedimentos reflete as diferentes situações que podem ocorrer na natureza como consequência dos processos geológicos naturais e das atividades antropogênicas, sendo um geoindicador. Estes podem indicar alterações no ambiente apoiando a sua monitoração e descrição (BERGER & IAMS, 1996).

Os geoindicadores são descritores dos processos terrestres comuns. Eles têm sido desenvolvidos como instrumentos para monitoração dos ambientes naturais e ecossistemas assim como relatores do estado do ambiente. Os geoindicadores são medidas (magnitudes, frequências, velocidades, entre outras) de processos e fenômenos geológicos que ocorrem na superfície terrestre e são sensíveis a mudanças importantes para o conhecimento das alterações ambientais ao longo do tempo. Estes descrevem processos e parâmetros ambientais que são capazes de mudar sem a interferência humana, embora as atividades humanas possam acelerar, atrasar ou desviar, as alterações naturais (BERGER & IAMS, 1996).

Os sedimentos podem apresentar, na sua composição química, concentrações elevadas de elementos considerados tóxicos para os seres vivos, estes fazendo parte

do ciclo geoquímico, podem entrar na cadeia alimentar e constituir perigos para a saúde pública.

Por todo o exposto, os sedimentos têm sido considerados como um compartimento de acumulação de espécies poluentes a partir da coluna d'água, devido às altas capacidades de sorção e acumulação associadas (SALOMONS & FORSTNER, 1984). A ação química dos elementos traços tem despertado grande interesse ambiental. Isso se deve, em parte, ao fato de não ser biodegradável, o que determina sua permanência em ciclos biogeoquímicos globais nos quais as águas naturais são seus principais meio de condução, podendo-se acumular na biota aquática em níveis elevados. Vários trabalhos têm voltado seu interesse para a quantificação de poluição por metais pesados em sedimentos, reunindo dados sobre o impacto ambiental e suas complexas relações com as atividades econômicas.

Segundo o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), referindo-se às Condições e Padrões de Qualidade da Água (Resolução Nº 357, 2005, Cap.III, Seção 1, Art. 9º, §2º) “Nos casos onde a metodologia analítica disponível for insuficiente para quantificar as concentrações dessas substâncias nas águas, os sedimentos e/ou biota aquática poderão ser investigados quanto à presença eventual dessas substâncias”.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2002) faz uso de 34 indicadores de qualidade de sedimento (físicos, químicos, hidrobiológicos e toxicológicos), considerando-se aqueles mais representativos:

- Variáveis Físicas: granulometria; pH e umidade;
- Variáveis Químicas: resíduos; alumínio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, níquel e zinco; pesticidas organoclorados (aldrin, BHC, clordano, DDE, DDT, dieldrin, endosulfan, endrin, heptaclor, heptacloro epóxido, lindano, metoxiclor, mirex, TDE e toxafeno) e bifenilas policloradas;
- Variáveis Hidrobiológicas: bentos;
- Variáveis Toxicológicas: ensaio de toxicidade aguda/sub-letal com o anfípodo *Hyalella azteca* e ensaio de mutação reversa (conhecido como teste de Ames).

Segundo a resolução CONAMA 344 (2004), as substâncias não listadas, quando necessária a sua investigação, terão seus valores orientadores previamente estabelecidos pelo órgão ambiental competente. Existindo dados sobre valores basais (valores naturais reconhecidos pelo órgão ambiental responsável) de uma determinada região, estes deverão prevalecer sobre os valores listados, sempre que se apresentarem mais elevados.

Em estudos ambientais, a determinação analítica dos elementos traços pode ser efetuada recorrendo a vários métodos instrumentais, entre outros: a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), com câmara de grafite (GFAAS) e com geração de hidretos (HGAAS); a espectrometria de emissão com plasma indutivo (ICP-AES); a espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo (ICP-MS), que também deverão ser otimizados para a matriz em estudo.

## 2.2 METAIS PESADOS IMPORTANTES AMBIENTALMENTE

O termo metal pesado é utilizado por diferentes autores de forma distinta. Macedo (2002) cita algumas definições como em Garcia *et al.* (1990) que relacionam o termo metal pesado com a densidade mínima de  $4,5 \text{ g/cm}^3$ ; Coker & Matthews (1983) estipulam uma densidade de 5 e Fergusson (1993) de  $6,5 \text{ g/cm}^3$ . Para Malavolta (1994), define-se metal pesado como os elementos que têm peso específico maior que  $5 \text{ g/cm}^3$  ou que possuem número atômico maior que 20. Esta expressão engloba metais, semi-metais e mesmo não metais, ou metalóides como selênio. Alloway (1993) inclui também o arsênio ao termo. Um termo alternativo para este grupo de elementos é metal traço, mas não é amplamente usado, sendo o mais indicado elementos traços. Esta relação é devido à ocorrência destes elementos no ambiente, em níveis muito baixos, de partes por milhão ou até menos que isto (MANAHAN, 1993). Neste trabalho designou-se os metais pesados como elementos traços por ser a denominação mais aplicada.

Alguns destes elementos traços estavam entre os mais danosos elementos poluentes. Estes elementos são conhecidos como metais tóxicos e os principais são o chumbo, cádmio e mercúrio. O mecanismo de toxicidade mais relevante é certamente, a inativação de enzimas. Todo metal de transição divalente reage prontamente com o grupo amino e com o grupo das sulfidrilas das proteínas. Alguns deles podem competir

com elementos essenciais e substituí-los no metabolismo enzimático, como o zinco por exemplo. Alguns metais podem também danificar células, por agirem como anti-metabólicos ou por formarem precipitados ou quelatos com agentes metabólicos essenciais (FORSTNER, 1989). Os elementos traços podem também precipitar fosfatos ou catalisar sua decomposição (MANAHAN, 1993). Alguns autores, como Alloway & Ayres (1994), referem-se a estes elementos, como não-essenciais, pois não se conhece até o momento, função bioquímica essencial alguma. Eles incluem, além dos anteriormente citados, os elementos arsênio, antimônio, urânio, plutônio e tálio. Porém, a toxicidade ocorrerá quando as concentrações destes elementos excederem o limite de tolerância dos organismos, e que sob baixas concentrações, não causarão desordens aos organismos.

Outros elementos do grupo dos elementos traços são requeridos por muitos organismos vivos, em pequenas concentrações, para o crescimento saudável (os referidos micronutrientes ou elementos traços essenciais), porém, estes também, em concentrações excessivas, causam toxicidade (ALLOWAY; AYRES, 1994). Estes elementos traços que são inequivocamente essenciais, cujas deficiências causam enfermidades sob condições de vida normal, incluem o cobre, manganês, ferro e zinco para as plantas e animais, cobalto, cromo, selênio e irídio para os animais e boro e molibidênio para as plantas. Muitos dos micronutrientes têm sua essencialidade por serem constituintes das enzimas, e outros por envolverem proteínas importantes na rota metabólica. Assim, a deficiência no suprimento destes micronutrientes resultará numa carência de enzimas, a qual leva a uma disfunção metabólica, causando doenças. Grossi (1993; *apud* VENEZUELA, 2001) classifica os elementos traços em relação à toxicidade em três grupos distintos: no primeiro grupo estão os considerados pouco tóxicos, que na maioria são tidos como micronutrientes, mas em concentrações elevadas, são tóxicos. São eles o alumínio, cobalto, cobre, manganês, molibidênio, selênio, vanádio, zinco e estanho. O segundo grupo é formado por elementos traços que apresentam probabilidade de riscos de câncer, que são o arsênio, berílio, cromo e níquel e no terceiro grupo estão os metais que apresentam um caráter tóxico significativo e não se enquadram nos grupos anteriores e são o chumbo, cádmio, mercúrio e tálio.

Os elementos traços diferenciam-se dos compostos orgânicos tóxicos por serem absolutamente não-degradáveis, de maneira que podem acumular-se nos

componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade (BAIRD, 2002). Muitos organismos aquáticos podem bioconcentrar elementos traços; por exemplo, ostras e mexilhões, que podem conter níveis de mercúrio e cádmio 100 mil vezes maior que os das águas nas quais vivem.

A maioria dos elementos traços pode sofrer enriquecimento por bioacumulação na cadeia alimentar, desde as plantas aquáticas, invertebrados, até os peixes e os mamíferos e, via de regra, quanto maior o nível trófico do organismo, maior a concentração do metal (AZEVEDO *et al.*, 2003). A toxicidade de muitos elementos traços dependerá em grande medida da forma química do elemento, que é a especiação. Isto se deve ao fato de as formas muito pouco solúveis, passarem através de organismos sem causarem grandes danos, enquanto as formas solúveis podem passar através das membranas biológicas protetoras dos órgãos sendo prejudiciais.

Conforme as características geoquímicas da rocha, os elementos traços constituem menos que 1% da composição da litosfera. Os macro elementos (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P e S) compreende cerca dos 99% restantes. Estes elementos traços ocorrem como impurezas em substituições isomórficas de vários macro elementos constituintes da rede cristalina de muitos minerais primários, ou no rearranjo dos elementos nos minerais secundários, os quais são produtos do intemperismo dos minerais primários.

A Figura 1 mostra a distribuição dos 12 elementos principais constituintes da litosfera ou crosta terrestre, que totalizam 99,77%, e destes o O e Si perfazem  $\frac{3}{4}$  do total.

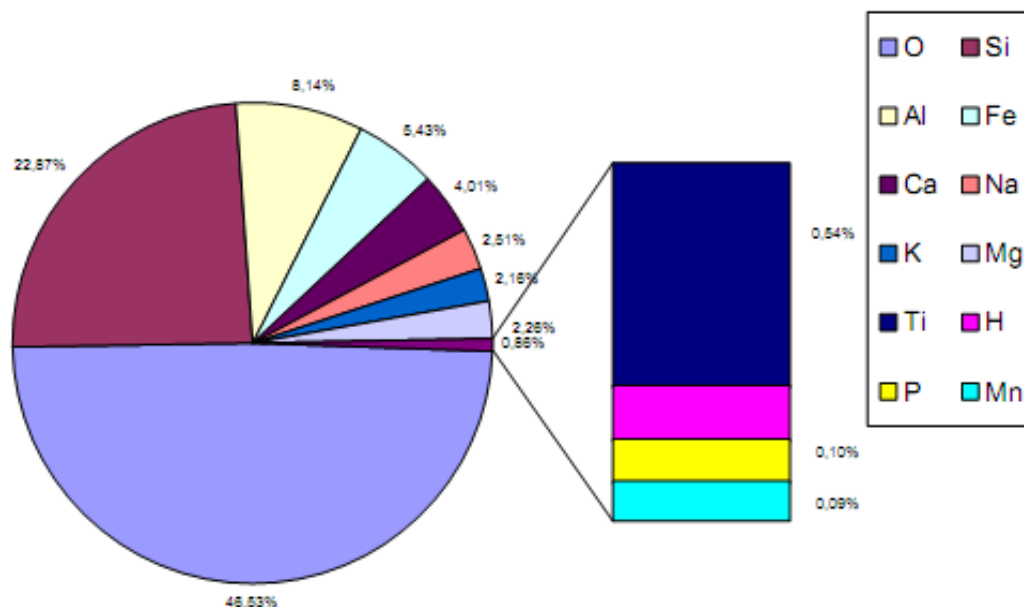


Figura 38: Composição da Biosfera (CARVALHO, 1995).

Minerais primários e secundários diferem amplamente no conteúdo de seus elementos traços. Assim, rochas ígneas e sedimentares nas quais os minerais se formam, também mostram uma ampla variação em seu conteúdo em relação aos elementos traços. Intervalos típicos de valores de concentrações destes na litosfera e nos principais tipos de rochas são mostrados na tabela 1.

Tabela 16 - Teores de elementos traços na litosfera e metais em rochas ígneas e sedimentares

Elementos	Litosfera	Rochas ígneas (µg/g)			Rochas sedimentares (µg/g)		
		Ultramáfica	Máfica	Granítica	Argilito	Arenito	Folhelhos
Cd	0,1	0,12	0,13	0,09	0,028	0,05	0,22
Co	20	110	35	1	0,1	0,3	19
Cr	100	2980	200	4	1	35	39
Cu	50	42	90	13	5,5	30	39
Hg	0,005	0,004	0,01	0,08	0,16	0,29	0,18
Mn	950	1040	1500	400	620	460	850
Ni	80	2000	150	0,5	7	9	68
PB	14	14	3	24	5,7	0	23
Zn	75	58	100	52	20	30	120

Fonte: (ALLOWAY, 1994).

Tendo em vista o alto grau de variação no conteúdo de metais nas rochas, há uma possibilidade de que os solos e sedimentos em uma localidade com suspeita de estar poluída, terem sido produtos da alteração superficial das rochas que possuem altas anomalias nas concentrações de certos elementos traços, e dessa forma, a poluição,

no *strito* senso da definição, não teria ocorrido. Entretanto, o enriquecimento natural de elementos traços no solo pode aumentar até chegar ao nível de se tornar nocivo à vida dos organismos. Por outro lado, as espécies naturais de um ecossistema em uma área enriquecida em elementos traços terão desenvolvido uma determinada tolerância para as elevadas concentrações destes metais, mas as plantas e animais que sejam posteriormente introduzidos apresentarão adversidades ao ambiente, e conseqüentemente serão afetados. Assim, é importante determinar a faixa de concentração histórica dos elementos traços que estão em análise, para determinar quais as concentrações no solo e sedimento investigados são significativamente altas neste local (SILVÉRIO 2003).

Os locais de fixação final dos elementos traços são os solos e sedimentos. Embora sejam os metais comuns na natureza, as atividades humanas, destacando-se as indústrias e a mineração, têm contribuído para um aumento do nível de suas concentrações em muitos dos ecossistemas aquáticos naturais (TAN, 1978).

As indústrias, segundo Jardim (*et al. apud* OLIVEIRA, 2007) são as principais fontes poluidoras e o meio mais comum de contaminação é através da descarga de efluentes não devidamente tratados em rios ou lagos, apesar da eliminação de partículas na atmosfera poderem ser, em muitos casos, o principal veículo poluidor.

A mineração pode, em alguns casos, conduzir a aumentos nas concentrações dos elementos traços no ambiente aquático. De maneira direta, devido à maior exposição das rochas e solos (causada pelo decapeamento) que sofrerão ação dos agentes intempéricos e lixiviação de metais, além dos problemas de drenagem das águas superficiais e subterrâneas, em geral carregadas com grandes concentrações de elementos traços. De maneira indireta, a atividade de mineração pode interferir na mobilidade destes elementos através de variações do pH da água, principalmente nos depósitos com mineralizações sulfetadas que, expostos ao oxigênio atmosférico, geram uma solução ácida, altamente reativa e com enorme capacidade de alteração dos constituintes mineralógicos (DREVER, 1982 *apud* LAYBAUER, 1995).

A acidez da água irá favorecer a maior mobilidade dos metais, e quando a sua concentração atinge níveis tóxicos, há o desaparecimento da população planctônica, a quebra da cadeia alimentar e conseqüentemente a dizimação da biota. Outras fontes



de elementos traços que contribuem, porém em menor escala, para o aumento da mobilidade dos elementos traços no ambiente aquático são os efluentes de esgotos, incineradores de lixo urbano e industrial, partículas em suspensão na atmosfera e suas precipitações e a atividade agrícola.

Como consequência da crescente contribuição antropogênica na liberação de elementos traços para os corpos d'água, pode haver um enriquecimento destes constituintes, nestes sistemas, tornando-os biodisponíveis, ou seja, capazes de serem incorporados por organismos (inclusive o homem) que direta ou indiretamente estão em contato com ou fazem uso dos recursos hídricos (FORSTNER; WITTMANN, 1981).

Tendo em vista o alto tempo de residência dos elementos traços em corpos hídricos, é fundamental que a avaliação dos seus níveis de contaminação possa transcender as diagnoses baseadas unicamente na comparação com os índices legais, e incorporem uma análise dinâmica das concentrações monitoradas, através de estudos que permitam entender o comportamento no meio aquoso e forneçam bases mais sólidas para a avaliação do risco a eles associado (MENDHAM, *et.al.*, 2002).

Assim, além da determinação das concentrações de elementos traços em água é necessário avaliar as concentrações desses metais na matriz sedimento, correlacionar suas concentrações e principalmente conhecer a forma que esse elemento se encontra no ambiente, que é sua especiação química. A especiação química descreve as diferentes formas (espécies) em que um elemento existe num sistema. As espécies de elementos traços em sistemas aquáticos ou as formas de associações destes com as fases dos sedimentos são:

- 1) adsorvidos nas partículas de superfície (como argilas, ácidos húmicos e óxi-hidróxidos metálicos);
- 2) ligados a carbonatos;
- 3) ocluídos nos óxi-hidróxidos de ferro e/ou manganês;
- 4) ligados com a matéria orgânica;
- 5) ligados a sulfetos, e

6) ligados a matriz, comumente formada de alumínio silicatos (SALOMONS; FORSTNER, 1980 apud NASCIMENTO, 2003).

A biodisponibilidade, toxicidade e mobilidade dos íons de elementos traços estão diretamente ligadas à sua especiação. A determinação da concentração total de um elemento é muito importante, no entanto, torna-se cada vez mais necessário o refinamento dessa informação, como por exemplo, a diferenciação das formas químicas de um elemento numa determinada matriz. É fundamental a compreensão de que o grau de toxicidade de um elemento químico em relação aos seres vivos é também função da especiação desses elementos. O conhecimento dos processos e mecanismos que controlam a ciclagem dos elementos traços no ambiente é fundamental para a compreensão da real dimensão do impacto causado por certas atividades humanas. Com esses subsídios ficam facilitadas as ações de minimização dos problemas decorrentes dessas atividades.

A água é a principal via de transporte de elementos traços, que poderá ser realizado de duas formas físicas: como espécies dissolvidas ou como espécies associadas a partículas sólidas (FORSTNER; WITTMANN, 1981), se determinado elemento traço será ou não transportado no sistema aquático é a principal preocupação a se ter, porém, se o transporte não ocorre, esse pode estar precipitado, tornando-se insolúvel em determinadas condições físico-químicas e, assim, sem risco, no momento, para este ambiente. O que definirá a solubilização ou não do elemento são os parâmetros físico-químicos como pH, alcalinidade, teor de matéria orgânica dissolvida, sólidos em suspensão (principalmente  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ ), oxigênio dissolvido e temperatura. Estas características influenciam todos os estágios de transferência dos elementos traços, desde sua fonte até as cadeias alimentares (MILLS 1986 *apud* LAYBAUER, 1995).

O sedimento, como se viu, dependendo de suas características físico-químicas e biológicas e do meio aquático circundante, funciona tanto como reservatório quanto como fonte de elementos traços (FORSTNER & WITTMANN 1981. SALOMONS *et al.*, 1995). Este compartimento foi considerado por vários autores (LUOMA; BRYAN 1981 *apud* LAYBAUER 1995) um dos melhores meios concentradores de elementos traços e pode fornecer um registro histórico da evolução do condicionamento ambiental, tanto

natural quanto antrópico do ecossistema aquático, como também, o desenvolvimento da influência das fontes poluidoras.

Esteves (1988 *apud* LAYBAUER, 1995) ao avaliar a biodisponibilidade e as formas de transferência de elementos traços selecionados presentes no sedimento, destaca a importância deste compartimento ambiental no metabolismo de todo o sistema aquático, pois neste conjunto ocorrem processos físicos, químicos, biológicos e suas combinações que favorecem processos cíclicos dos compostos nele acumulados. Segundo Fergusson (1993) os elementos traços podem ser retidos no compartimento sedimentar através de processos como:

- a) incorporação direta pelos minerais secundários e eventual co-precipitação destes elementos traços com os hidróxidos de manganês e ferro, que são por si só, os maiores processos de incorporação desses nos sedimentos;
- b) substituição de um elemento por outro, como o  $\text{Pb}^{2+}$  substituindo o  $\text{K}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$  (troca catiônica), em minerais secundários, do tipo argilas;
- c) retenção desses elementos traços através da precipitação, a qual ocorre quando a constante de solubilidade  $K_{ps}$ , de um material fracamente solúvel é excedida, ocorrendo à precipitação de componentes específicos, para os elementos traços, componentes de baixa solubilidade ocorrem, devido a suas associações com os ânions comuns no ambiente, como hidróxidos, sulfetos, carbonatos e fosfatos;
- d) complexação de íons elementos traços pela matéria orgânica, que também participa na precipitação de espécies desses elementos retirando os íons da solução e contribuindo para os sedimentos.

O comportamento desses elementos no sedimento é determinado pelas características geoquímicas de cada um e suas interações com o meio, que estão vinculadas, principalmente, aos valores de pH, matéria orgânica e argilo-minerais do estrato sedimentar (MOORE; RAMAMOORTHY, 1984 *apud* LAYBAUER, 1995).

A interface sedimento-água atua, simultaneamente, como depósito e fonte para estes elementos traços. A zona crucial entre esses dois compartimentos é uma interface óxida/anóxida, onde se verificam fortes gradientes de potencial redox, estabelecendo um balanço contínuo entre a liberação e a deposição dos metais pesados. A Figura 2

ilustra bem a dinâmica do elemento traço (M) na água, através da atmosfera ou da própria recarga fluvial, em suas duas formas, dissolvido ou particulado, que a partir de processos físico-químicos, governados entre outras coisas, por condições de pH da água, poderá ser incorporado ao pacote sedimentar do rio ou lagoa. Porém através de processos de dissolução e/ou redução, esses poderão ser solubilizados (STEVENSON, 1994).

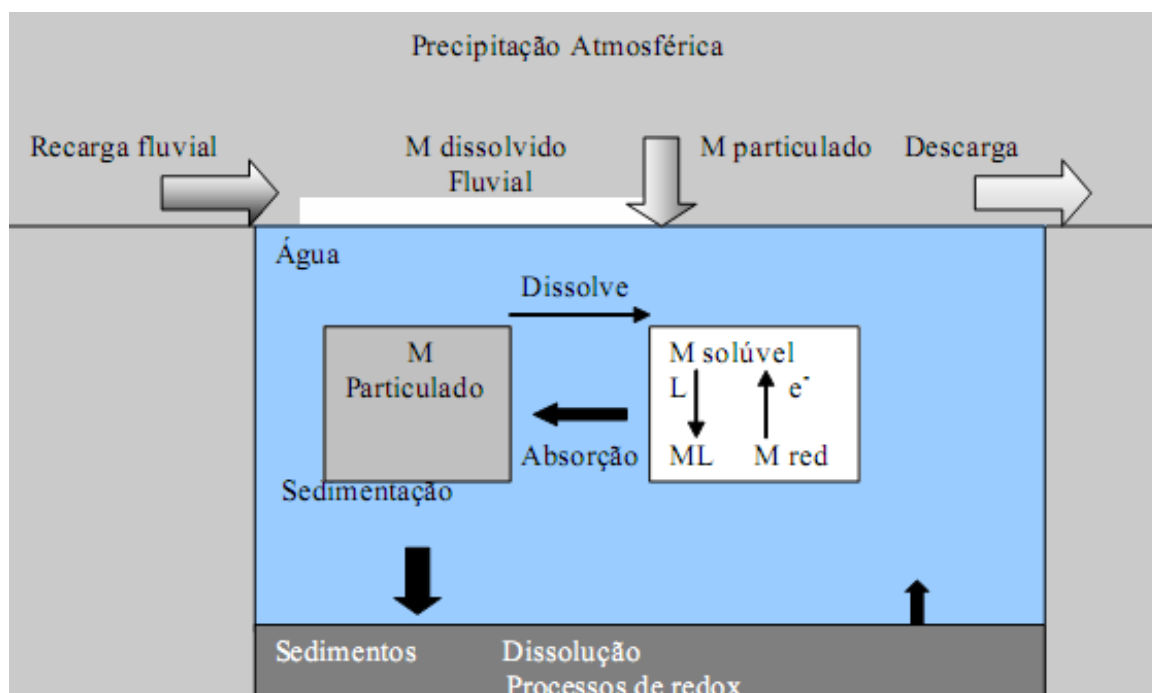


Figura 39: Resumo do transporte de metais na água (M = elemento traço; L =  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , F,  $\text{S}^{2-}$ , aminoácidos, sais orgânicos e partículas) (OLIVEIRA, 2007).

### 2.2.1 Elementos Traços na cadeia alimentar

A dieta alimentar é a fonte de todos os substratos e elementos necessários ao metabolismo animal. Dentre estes elementos, estão os chamados micronutrientes, que incluem metais como: cobre, zinco e ferro. No entanto, quando estes estão presentes nos alimentos em concentrações elevadas, podem ser absorvidos e acumular-se nos tecidos provocando intoxicação (WHO, 1998).

A Toxicidade é a propriedade dos agentes tóxicos de promoverem efeitos nocivos às estruturas biológicas, através de interações físico-químicas. A toxicidade de qualquer

substância depende da quantidade ingerida por um determinado organismo. A pele, os pulmões e o canal alimentar são as principais barreiras de separação entre os organismos superiores e o ambiente. As substâncias tóxicas precisam atravessar essas barreiras para serem absorvidas e exercer efeitos nocivos sobre o corpo.

A utilização dos elementos traços, para as diversas finalidades, exerce influência nos efeitos potenciais à saúde, através do transporte ambiental ou da contribuição antrópica (ar, solo, água e alimento), e por alterações das espécies do elemento (MERTZ *apud* MARQUES, 1999).

A toxicidade dos elementos traços está diretamente relacionada à dose, ao tempo de exposição, à forma física e química dos elementos, da via de administração e da absorção. Cerca de 20 elementos traços são reconhecidos como tóxicos. Acredita-se que pessoas idosas e crianças sejam mais susceptíveis às substâncias tóxicas. A maioria destes elementos traços não desempenha nenhuma função conhecida no organismo (WHO, 1998). Excluindo-se as comunidades expostas ocupacionalmente ou habitantes de áreas reconhecidamente contaminadas, a ingestão de alimentos contaminados é a via de introdução mais importante para a maior parte dos compostos tóxicos, inclusive de elementos traços, no organismo (WHO, 1998).

Após a ingestão e absorção de uma determinada substância pelo organismo, essa passará pelo processo de transporte e distribuição e poderá ser biotransformada, acumulada e/ ou excretada (modificada ou não). Em cada estágio, esta substância poderá estar presente sob diferentes formas físicas e químicas e poderá ter papéis fisiológicos importantes e participar de processos biológicos vitais, ainda que, se presente em doses elevadas, possa causar efeitos tóxicos ao organismo.

Estas observações são bastante apropriadas quando são considerados os efeitos adversos dos elementos traços para qualquer organismo vivo. Esses efeitos estarão relacionados, não só à dose, mas também à forma química, já que, principalmente essa última, afetará a biodisponibilidade e a toxicidade destes elementos. Alguns exemplos de contaminação humana por elementos traços, com graves consequências para a saúde da população exposta através do consumo de alimentos contaminados podem ser citados.

No Japão, foram relatados casos de intoxicação por cádmio presente em arroz contaminado, que causou uma dolorosa deformidade do esqueleto com fragilidade óssea e até mesmo a morte. Este quadro de intoxicação foi agravado pelo fato da população exposta também apresentar deficiência de vitamina D, decorrente dos hábitos alimentares locais (FRIBERG *et al.*, *apud* VENEZUELA, 2001). Ainda no Japão, houve relatos de intoxicação humana através do consumo de leite contaminado por arsênio. Estes mesmos metais também foram responsáveis por casos de contaminação humana, na China, através do consumo de alimentos (LIMA *et al.*, 1998 *apud* VENEZUELA, 2001).

Os íons metálicos presentes nos sistemas aquáticos são abundantes na natureza na forma solúvel. A abundância genérica se restringe aos números atômicos  $\leq 40$ , alguns dos quais são praticamente impossíveis de ocorrer devido à baixa solubilidade de seus hidróxidos.

Do ponto de vista da poluição ambiental, os elementos químicos podem ser classificados de acordo com três critérios: não crítico, tóxico, muito pouco solúvel ou muito raro e, muito tóxico e relativamente acessível como apresentado na Tabela 2.

Tabela 17: Classificação dos elementos de acordo com a toxicidade e ocorrência.

Não tóxico			Tóxico, muito pouco solúvel ou muito raro		Muito tóxico e relativamente acessível		
Na	C	F	Ti	Ga	Be	As	Au
K	P	Li	Hf	La	Co	Se	Hg
Mg	Fe	Rb	Zr	Os	Ni	Te	Tl
Ca	S	Sr	W	Rh	Cu	Pd	Pb
H	Cl	Al	Nb	Ir	Zn	Ag	Sb
O	BR	Si	Ta	Ru	Sn	Cd	Bi
N	-	-	Re	Ba	-	Pt	-

FONTE: Forstner, Wittmann, 1981.

Na Figura 3, tem-se a representação da resposta biológica de um tecido ao aumento da concentração de um nutriente essencial. Esta enfatiza o ponto que um nutriente essencial pode se tornar tóxico em certa concentração. Quase todas as substâncias em excesso se tornam perigosas mesmo se a ação de nutrientes essenciais for indireta.

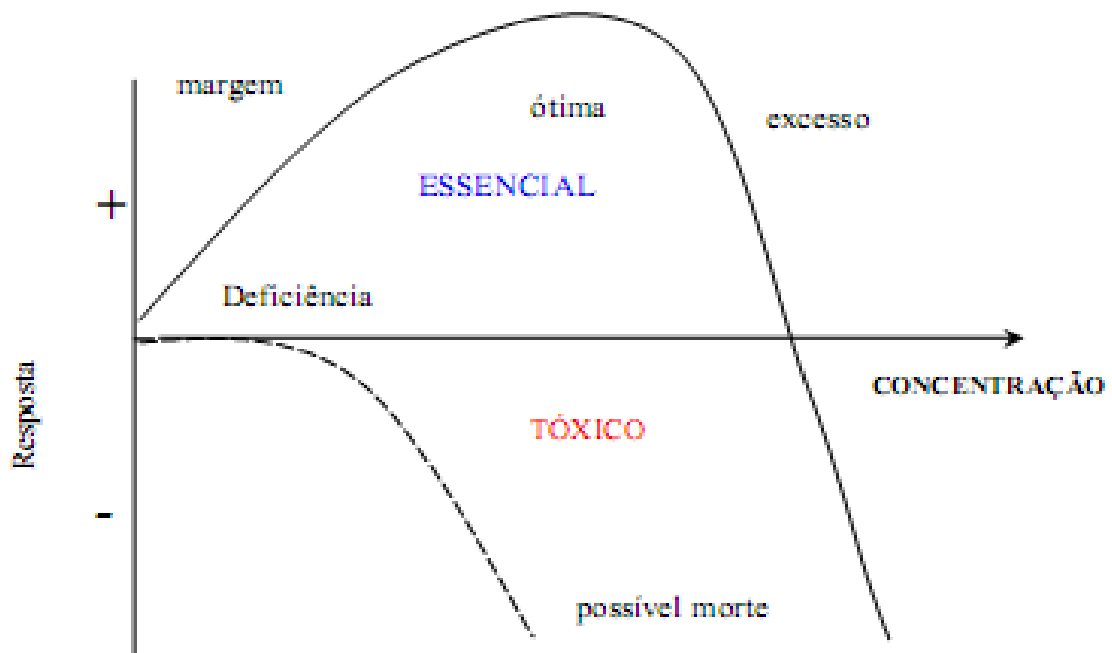


Figura 40: Resposta biológica à dependência na concentração de um nutriente essencial (curva sólida) e de uma substância perigosa curva tracejada (SEILER & SIGER, 1988).

Existem vários caminhos possíveis para se expor um organismo ao metal tóxico. O principal meio de exposição está associado ao meio ambiente em geral. Compostos inorgânicos estão presentes no alimento e na água como resultados de sua ocorrência natural na crosta terrestre, para estes compostos, existem um potencial tóxico mínimo. Durante o curso da evolução dos animais, estes têm desenvolvido mecanismos de resistência. Por exemplo, o alumínio é o mais comum dos metais e o terceiro elemento mais comum na crosta terrestre, e apresenta baixa toxicidade extremamente incomum, exceto para pacientes com tratamento de hemodiálises. Outros metais menos abundante como Pb, Hg e As exibem sérios problemas toxicológicos quando liberados no meio ambiente como uma consequência do desenvolvimento industrial (FÖRSTNER & WITTMANN, 1981).

Na Tabela 3 são apresentadas as principais fontes de origem e a toxicidade relativa de alguns elementos metálicos. Esses elementos foram escolhidos por sua importância na qualidade da água segundo a portaria de potabilidade do ministério da saúde e a Resolução CONAMA nº357/05.

Tabela 18: Principais fontes de origem e toxicidade de elementos metálicos

Elemento	Características Gerais	Origem nas águas e fatores de alteração	Inconvenientes e toxicidade
Al	Condições físico-químicas particulares favorecem ou não a solubilidade do íon	Alumínio é abundante nas rochas e minerais. O aumento do seu teor nas águas é decorrente de efluentes industriais, esgotos residenciais, resíduos industriais, de mineração e utilizados na agricultura bem como fontes minerais.	Não é considerado tóxico ou prejudicial à saúde, mas há interesse de se controlar a concentração nas águas de abastecimento público e industrial para prevenir precipitações e sedimentações.
Ba	A presença do metal em águas de abastecimento, águas residuárias e industriais, e em coleções de águas receptoras é uma preocupação constante, dadas as propriedades tóxicas desse elemento. Eles afetam os consumidores de áreas residuárias o sistema biológico de águas brutas.	O bário em geral ocorre nas águas naturais em concentrações muito baixas, de 0,7 a 900 $\mu\text{g L}^{-1}$ . Quantidades elevadas são decorrentes de efluentes industriais e resíduos de mineração.	A ingestão do bário pode causar desde aumento transitório da pressão sanguínea por vasoconstrição, até sério feitos tóxicos no coração, vasos e nervos. Até hoje não se comprovou efeito acumulativo.
Cd	É um elemento de elevado potencial tóxico, apresentando efeito cumulativo nos organismos aquáticos e não aquáticos, com meia vida de ordem de 10 anos, podendo por tanto integrar-se às cadeias alimentares	Em condições normais é encontrado nas águas em níveis de traços. A ocorrência de concentrações mais elevada nas águas está relacionada ao contato de recipientes e canalizações que contenham esse elemento, inclusive plásticas, ao uso de fertilizantes e ao lançamento de despejos industriais de galvanoplastia, de	Em pequenas doses afeta órgãos reprodutores de alguns animais. No homem provoca irritação gastrointestinal com ocorrência de vômitos, ataca à medula óssea, consequentemente redução dos glóbulos vermelhos gerando anemia causa hipertensão, doenças cardiovasculares, diminuição da massa óssea, retardo do crescimento em crianças, prejudica a



		mineração e metalurgia do zinco bem como de processos de combustão.	capacidade excretora dos rins.
Cr	Baixos teores de cromo III são necessários ao metabolismo humano e animal, porém a espécie hexavalente não tem função nenhuma ao organismo humano além de ser extremamente tóxica.	É um elemento raramente encontrado em águas naturais não poluídas. O cromo trivalente presente nas águas decorre principalmente do lançamento de despejos de curtumes. A presença do cromo hexavalente advém de despejos de indústrias de corantes, explosivos, cerâmica, vidro, papel, etc.	Na forma trivalente apresenta menos toxidez que na hexavalente. /apesar de não ser cumulativo, por bloquear enzimas responsáveis por determinados processos metabólicos, pode ser prejudicial à saúde humana em concentrações maiores que $11\text{mgL}^{-1}$ . Quando inspirado pode ser carcinogênico.
Cu	Em pequenas concentrações participa dos processos metabólicos e sua ausência pode causar anemia.	Ocorre em águas naturais em pequenas concentrações. Maiores teores são decorrentes de sua utilização como algicida, do lançamento de despejos industriais e do desgaste de canalizações de cobre.	Causam sabor as águas de abastecimento. Concentrações elevadas são danosas para organismos aquáticos, podendo ocasionar problemas de fígado no homem (doença de Willson).
Fe	Existe em grande quantidade na natureza, sendo encontrado em solos e minerais principalmente na forma de óxido férrico insolúvel e sulfeto de ferro, solúvel em água na presença de dióxido de carbono. Pode também ocorrer como	Em águas não poluídas, seu teor varia muito em função da litologia da região e do período chuvoso, quando pode ocorrer o carreamento de solos com teores de ferro mais	Confere sabor e coloração avermelhada às águas. Sua presença causa depósitos em tubulações. Pode causar manchas em aparelhos sanitários e em roupas durante a

	carbonato, fracamente solúvel. Nas águas superficiais pode ser encontrado sob as formas divalente e trivalente, como soluções, colóide, suspensão ou em complexos orgânicos e minerais.	elevados. Pode ocorrer em maiores concentrações devido à drenagem da área de mineração, ou ao lançamento de efluentes industriais de metalurgia ou de processamento de metais.	lavagem. Pode causar problemas no sistema de distribuição e promover o crescimento de ferrobactérias, causando vômito e prejudicar o fígado e os rins.
Hg	Embora seja um elemento com alto grau de toxicidade, tem sido utilizado em larga escala para fins industriais, mineração e agrícolas. Apresenta efeito cumulativo nos organismos, integrando-se às cadeias alimentares, principalmente sob forma de compostos organomercúricos, cuja meia-vida no organismo humano é de 70 a 100 dias.	Encontra-se distribuído no meio ambiente, podendo ocorrer em águas naturais, principalmente incorporados ao sedimento de fundo. Maiores concentrações originam-se de efluentes industriais que utilizam processos eletrolíticos, madeireiros, resíduos de bactericidas e fungicidas utilizados na agricultura e do seu uso em atividades de garimpo.	Sua toxicidade é maior sob a forma metilmercúrio podendo causar danos irreversíveis no cérebro devido à destruição dos tecidos neurais, lesões renais, tremores musculares, irritabilidade, distúrbios da fala, redução da memória, paralisção dos órgãos do sentido, náuseas, perturbação do sono, diminuição da capacidade de concentração, vômitos, dores abdominais, diarreias, danos nos ossos e a morte.
Mg	É o sexto elemento em abundância na crosta terrestre, e o terceiro mais abundante dissolvido na água de mar.	Ocorrem em águas naturais devido à dissolução de rochas carbonáticas, ferromagnesianas, silicatos e minérios.	Pode ser prejudicial aos rins e causar severa obstrução intestinal.
Mn	Está presente em quase todos os solos, principalmente na forma de dióxido de manganês insolúveis em água que contenham dióxido de carbono. Sob condições	Em águas naturais pode ocorrer em pequenas concentrações devido à lixiviação de minerais e solos. Maiores	Confere sabor, coloração marrom e turbidez às águas, além de formar depósitos em tubulações.

	anaeróbicas, o dióxido de manganês é reduzido para as formas solúveis.	concentrações decorrem dos lançamentos de efluentes industriais.	
Ni	É um elemento utilizado na produção de varias ligas metálicas, na fabricação de moedas, magnetos, baterias de acumulação, etc.	Maiores concentrações provêm de efluentes de fabricas de tintas e de processos de galvanoplastia.	A ingestão de sais insolúveis pode provocar alergia, náuseas, vômitos, diarreia e desordem respiratória.
Pb	É um metal tóxico ao homem e outros animais. O chumbo ingerido é absorvido parcialmente pelo organismo; entretanto, o contido no ar inspirado é absorvido rápida e completamente pelos pulmões, e na corrente sangüínea distribui-se por todo o organismo.	Em condições naturais apenas traços são encontrados nas águas, da ordem de $0,01\mu\text{g mL}^{-1}$ ou menos. Maiores concentrações são decorrentes da contaminação por efluentes de indústrias ou minas, ou como resultado da ação corrosiva de canalizações contendo este metal.	Apresenta poder cumulativo no organismo. Quando assimilado pode causar uma série de perturbações como: -Danos ao sistema nervoso central, podendo ocasionar epilepsia, convulsões e paralisia; -Redução da capacidade intelectual em crianças; -Diminuição da resistência frente a infecções; -anemia; -intoxicação crônica ou saturnismo, que pode levar a morte.

(SEILER & SIGEL, 1988).

O estudo da associação química das espécies metálicas presentes no sedimento pode dar indicações da liberação destas substâncias na água por processos metabólicos com efeitos tóxicos sob determinadas condições ambientais. Além disso, o conhecimento dos tipos de ligação de diferentes metais no sedimento pode ser a chave para a detecção de fontes específicas de poluição no sistema aquático (McLAUGHLIN, *et.al.*,2000).

## 2.3 LAGOA JUARA

Lagoas costeiras como a Lagoa Juara em Serra/ES são ecossistemas comuns em alguns trechos da costa brasileira. Podem-se considerar as lagoas costeiras brasileiras como um dos ecossistemas aquáticos continentais mais representativos do país. São ecossistemas cujo tamanho varia desde pequenas depressões, preenchidas com águas pluviais, fluviais, subterrâneas ou marinhas, até grandes sistemas costeiros como Lagoa dos Patos (ESTEVES; 1988). Segundo Bozelli *et al.*, (1992), estudos ecológicos nestes ecossistemas são de grande importância na medida em que muitos deles são fortemente alterados, especialmente no que diz respeito às suas necessidades abióticas (LEAL, 2006).

A lagoa Juara, cujo sedimento é alvo desta pesquisa, faz parte da micro-bacia hidrográfica do Rio Jacaraípe que deságua no balneário de Jacaraípe município de Serra/ES. A lagoa vem sendo utilizada desde 2001 para criação intensiva de tilápias, contando hoje com um total de 150 tanques, produziu em 2009, 95 toneladas de tilápias *in natura*, gerando emprego e renda para 30 famílias de uma comunidade de pescadores de Jacaraípe. O projeto é desenvolvido pela Associação de Pescadores da Lagoa Juara (APLJ) e Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas SEBRAE/ES, com apoio do Ministério da Pesca, Instituto Ecos, Banco do Desenvolvimento do Espírito Santo (BANDES), Banco do Estado do Espírito Santo (BANESTES), Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA), Sindicato dos Bares e Restaurantes do Espírito Santo (SINDIBARES), Fundação Banco do Brasil, O Instituto Capixaba de Pesquisa, Assistência Técnica e Extensão Rural (INCAPER), com a produção comercial da tilápias no Programa Peixe na Mesa, sob a execução técnica do Centro de Tecnologia em Aqüicultura e Meio Ambiente (CTA).

Segundo dados do diagnóstico das Cadeias Aqüícolas do Espírito Santo, realizado pelo SEBRAE (2006) em 2004, dos 78 municípios do Estado, pelo menos 56 desenvolvem a aqüicultura comercialmente. A abertura de novos empreendimentos, motivada pela boa aceitação dos produtos aqüícolas no mercado estadual e nacional, tem movimentado cerca de R\$ 20 milhões por ano. De acordo com Andrade (2000), o potencial aqüícola do Estado permite uma expansão sustentável a patamares de 20 mil toneladas, podendo no futuro gerar uma receita de R\$ 80 milhões/ano, considerando produtos comercializados *in natura* e beneficiado-congelados.

O município da Serra está situado no domínio do bioma mata atlântica, sendo sua zona rural formada por áreas de tabuleiro, recoberta por matas de encosta que foram, ao longo do tempo, desmatadas e descaracterizadas em muitas propriedades para dar lugar aos diversos ciclos de culturas existentes, como as do abacaxi e da cana de açúcar. Atualmente, essas áreas rurais estão, predominantemente, recobertas por pastagens, cafezais, eucaliptais e seringais (BERNARDES, 2008).

Muitas vezes as áreas de preservação permanente das propriedades rurais, localizadas em volta de nascentes e de córregos, estão desprovidas de vegetação ou com a mesma existindo de maneira insuficiente, ou ainda, composta por espécies exóticas. Esse fato torna o ambiente ao redor das nascentes descaracterizado, afetando a manutenção de seus ciclos e a quantidade do recurso hídrico, e impactando também os demais corpos d'água.

A Lagoa Juara é um dos mais importantes corpos hídricos do município. Com uma área de superfície de aproximadamente 2,8 km<sup>2</sup> e uma microbacia que se estende da zona rural até o litoral do município, e tem sofrido, ao longo dos anos, diversos problemas ambientais como assoreamento, aporte de esgoto *in natura*, além de degradação de suas margens devido a plantações e pastagens. A lagoa Juara é a maior do município da Serra e tem como maior afluente o Ribeirão Juara.

A falta de um planejamento adequado - anterior e durante este crescimento - resultou na degradação dos recursos naturais da região provocando graves problemas de poluição. As crescentes e cada vez mais complexa atividades poluidoras/degradadoras têm exigido instrumentos eficazes de ação.

A presença nestes ambientes de contaminantes antrópicos, como elementos traços, resíduo de pesticidas, fertilizantes lixiviados das plantações de eucalipto no entorno, esgotos domésticos e industriais, podem comprometer a qualidade do alimento produzido inviabilizando projetos existentes, e futuros.

Uma das formas de monitorar o impacto antropogênico em lagoas costeiras é a quantificação sistemática de elementos traços em sedimento ao longo do tempo, criando assim um histórico, permitindo identificar qual (ais) elementos sofrem variação em sua concentração. Considerando que há sempre uma carga de elementos traços presente de origem geológica, características de cada região, e que não permitem

grandes mudanças no seu quantitativo sem impacto antrópico, podem determinar qual desses elementos traços está aumentando no ambiente (NASCIMENTO, 2003).

A determinação da concentração de elementos traços de importância ambiental em sedimentos é muito importante e esclarecedora, fornecendo um dos melhores arquivos naturais de recentes alterações antrópica em sistemas terrestres e aquáticos. Os dados obtidos nesta determinação proporcionam um registro do impacto da atividade humana num ecossistema muito variado, apresentando um grande valor em nível da gestão ambiental.

## 2.4 INTERPRETAÇÕES DOS RESULTADOS - ANÁLISE DAS COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Geralmente a interpretação de resultados é realizada de forma univariada (analisando-se uma variável por vez), ou estudando-se correlações entre, no máximo, duas ou três variáveis. Como se trata de um sistema natural em que variáveis costumam interagir fortemente, esta análise univariada é inadequada para uma correta interpretação dos resultados, o que dificulta a avaliação temporal ou sazonal sobre as principais fontes de poluição pontuais e difusas (REID & SPENCER; 2009) Uma opção muito utilizada são as ferramentas de análises multivariado, que são muitas, dentre elas destaca-se a Análise das Componentes Principais (PCA).

A técnica PCA foi introduzida por Karl Parson em 1901 e está fundamentada no artigo de Hotelling de 1933, o objetivo principal é o de explicar a estrutura de variância e covariância de um vetor aleatório, composto de  $p$ -variáveis aleatórias, através da construção de combinações lineares das variáveis originais, estas combinações lineares são chamadas componentes principais e são não correlacionadas entre si. Como se tem  $p$ -variáveis originais é possível obter  $p$  componentes principais, contudo, em geral deseja-se obter redução do número de variáveis a serem avaliadas e interpretação das combinações lineares construídas, ou seja, a informação contida nas  $p$ -variáveis original é substituída pela informação contida em  $k$  ( $k < p$ ) componentes principais não correlacionadas. A PCA é considerada uma ferramenta de compressão, que permite diminuir a dimensão da matriz de dados, facilitando a visualização. De

maneira geral espera-se que um menor número de componentes principais possa, sem a perda de informações relevantes, explicar a maior parte da variância dos dados originais. Existem inumeráveis excelentes trabalhos de base matemática capaz de descrever PCA. (MINGOTI, 2005)

Os métodos baseados na PCA não exigem detalhes de todos os componentes, embora seja necessário fazer uma estimativa razoável, de como muitos componentes importantes se caracterizam numa matriz amostral, mas não necessariamente a sua identidade química?

PCA decompõe uma matriz  $X$  grande e original em duas matrizes menores, um de *scores* ( $T$ ) e outra de *loading* ( $P$ )  $X=T.P$  (Figura 4).

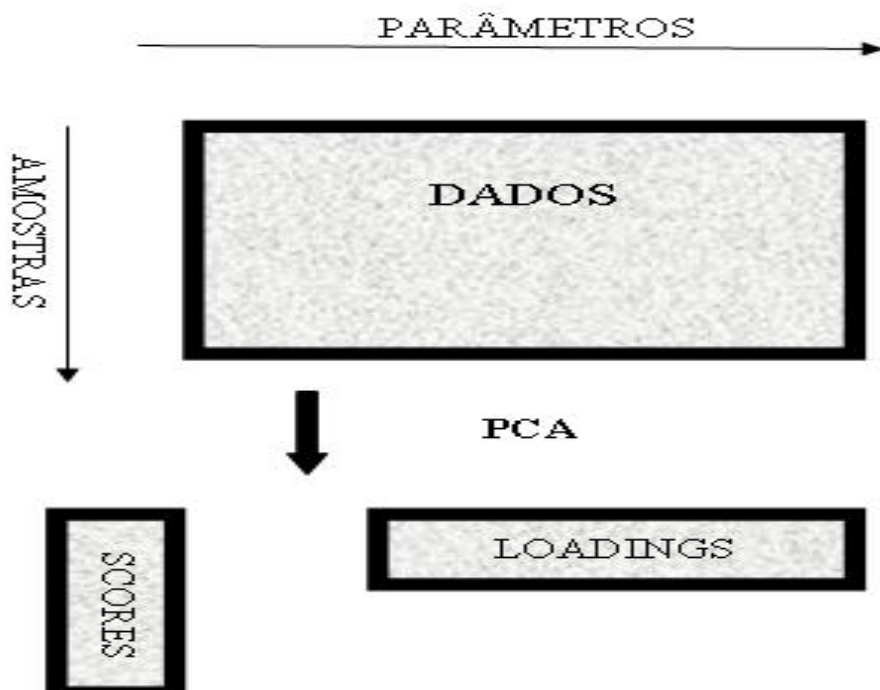


Figura 41: Princípios da PCA. (adaptado de MINGOTI, 2005)

A matriz de *scores* tem as seguintes propriedades:

- O número de linhas igual ao número de linhas na matriz de dados original, normalmente o número de amostras.
- O número de colunas igual ao número de fatores significativo nos dados, e pode ser qualquer número  $> 1$ . Idealmente, o que equivale ao número de componentes no

conjunto original de dados, mas o ruído e semelhança espectral combinadas podem mascarar este número. Cada coluna corresponde a um componente principal.

c) A soma dos quadrados dos elementos de cada coluna da matriz de escores se refere a um número chamado de autovalor, é muitas vezes é dado como uma definição dos valores próprios. Quanto maior a autovalor mais significativo a componente. Os principais componentes são calculados em ordem de importância.

A matriz de *loading* tem as seguintes propriedades:

a) O número de colunas é igual ao número de colunas na matriz de dados original, geralmente o número de parâmetros analíticos.

b) O número de linhas igual ao número de fatores significativo nos dados. Cada linha corresponde a uma componente principal.

c) A soma dos quadrados dos elementos de cada coluna é igual a 1.

Assim, cada componente principal “a” caracteriza-se por:

- um vetor score “ $t_{ia}$ ”

- um vetor loading “ $p_a$ ”, e

- um autovalor  $g_a$  definido conforme a Equação 1:

$$g_a = \sum_{i=1}^I t_{ia}^2.$$

A soma dos autovalores de todos os componentes significantes deve ser igual a aproximadamente a soma dos quadrados dos dados originais, e nunca será superior a este número.

As Componentes Principais (PC) são frequentemente apresentadas geometricamente. Espectros, por exemplo, podem ser representados como pontos em espaço J-dimensional onde cada um dos J-eixos representa a intensidade de cada comprimento



de onda. Assim, cada espectro pode ser representado por um ponto no espaço tridimensional e um conjunto grande de dados pode ser representado por poucos pontos, e o padrão formado neste novo espaço fornece informações sobre os dados (VINES, 2000).

A primeira PC pode ser definida como o melhor ajuste linear no atual espaço multidimensional. O *score* representa a distância nesta linha, e os *loading* a direção (ângulo) da linha reta. Se houver apenas uma componente para uma série de espectros, todos os espectros estarão próximos nesta linha reta, e a intensidade de cada espectro se relaciona diretamente com a concentração. Esta distância é o *score* do PC. Se houver duas componentes, de preferência duas PC's serão calculadas, e representadas no eixo de um plano. Para dez componentes, idealmente são calculadas dez PC's, para fornecer um subespaço decadicimensional do espaço dimensional original.

PCA pode ser usado para reduzir o número de variáveis originais para algumas variáveis reduzidas ou PC's, mantendo apenas o maior ou PCs mais significativas. Há uma variedade de métodos de pré-processamento de dados ou escala (como centralização e normalização) que são na maioria das vezes utilizadas.

Existem vários exemplos na literatura que se utilizam da técnica PCA, onde se pode destacar: Johnson & Wichern (2002), na avaliação da reação de pacientes à radioterapia; Mingoti *et al.* (2005) e Bozelli *et al.*, (1992) na avaliação da qualidade de água da bacia do Rio Piracicaba e parte do médio Rio Doce; Guimarães *et al.* (2008), na avaliação da qualidade do corpo hídrico do Rio Tibagi – Ponta Grossa – Paraná; Tesch & Otto (1995) na caracterização e interpretação das propriedades do carvão; Vines (2000) e Jackson (2003) excelente referência neste assunto e apresentam uma variedade de exemplos diversificados.

## 2.5 INSTRUMENTAÇÃO

Nos últimos anos têm surgido várias técnicas analíticas para a determinação de elementos em nível de traços ( $0,01-100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e ultratraços ( $< 0,01 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Apesar de todos os benefícios alcançados nenhuma técnica analítica por si só resolve todos os problemas levando-se em conta os diferentes tipos de matrizes (SILVA *et al.*, 2003).

As técnicas instrumentais analíticas comumente utilizadas para a determinação de elementos em nível de traços são a espectrometria de absorção atômica com chama (AAS), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ou forno de grafita) (GFA-AAS), a espectrometria de absorção de fluorescência atômica (FAAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES), a espectrometria de massas com plasma de argônio (ICP-MS), a análise por ativação neutrônica (NAA), espectrometria de emissão de raios X emitida por partículas (PIXE), espectrometria por fluorescência de Raios X (XRF), a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), cromatografia iônica (IC) e métodos polarográficos, voltamétricos e potenciométricos (CLEMENT *et al*, 1997).

A Espectrometria de Absorção Atômica com chama é aplicável a concentrações moderadas ( $1 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ). O forno de grafita geralmente é mais sensível ( $0,01 - 3 \mu\text{g L}^{-1}$ ). A técnica de ICP-OES no que diz respeito a limite de detecção, é menos sensível quando comparada ao método de AAS pela técnica de forno de grafita, porém é uma técnica multielementar (CLEMENT *et al.*, 1997).

Existe um amplo leque de métodos e técnicas aplicados para a determinação de elementos traços em água e matriz ambiental. Neste trabalho fez-se uso da técnica multielementar por ICP-OES.

### **2.5.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES)**

Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma de Argônio (ICP-OES) é amplamente utilizada para análises ambientais (YABE, 1995; PETRY 2005; GONÇALVES, *et.al.*, 2007; CURTIUS, 2003; BOSTELMANN, 2006) por suas características gerais:

- É uma técnica multielementar rápida que permite a determinação simultânea de seus constituintes maiores, menores e traço;
- Embora a sensibilidade da técnica para muitos dos elementos comumente determinados não seja muito baixa (por exemplo, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn) não existe grande diferença quando comparada a técnica Espectrométrica de Absorção

Atômica (AAS), porém ela é muito sensível para elementos metálicos refratários (por exemplo, V, Be) bem como para alguns não-metálicos como B e P;

- A baixa vulnerabilidade do ICP-OES para os interferentes interelementares, faz com que a calibração para uma variedade de materiais ambientais seja muito mais fácil do que para a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica.
- Plasma (ICP)

O plasma é um gás parcialmente ionizado, formado eletromagneticamente por indução de radiofrequência acoplada ao gás argônio e usada como fonte de excitação para análise quantitativa de amostras líquidas e sólidas (SPECTRO, 1999).

Na Figura 5, tem-se representado o esquema da tocha (quartzo) que é a configuração que sustenta o plasma, circundada por uma bobina de indução (resfriada a água ou ar) através da qual a energia de até 2-3 kW é fornecida, sendo o gerador de frequência de 27 ou 40 MHz.

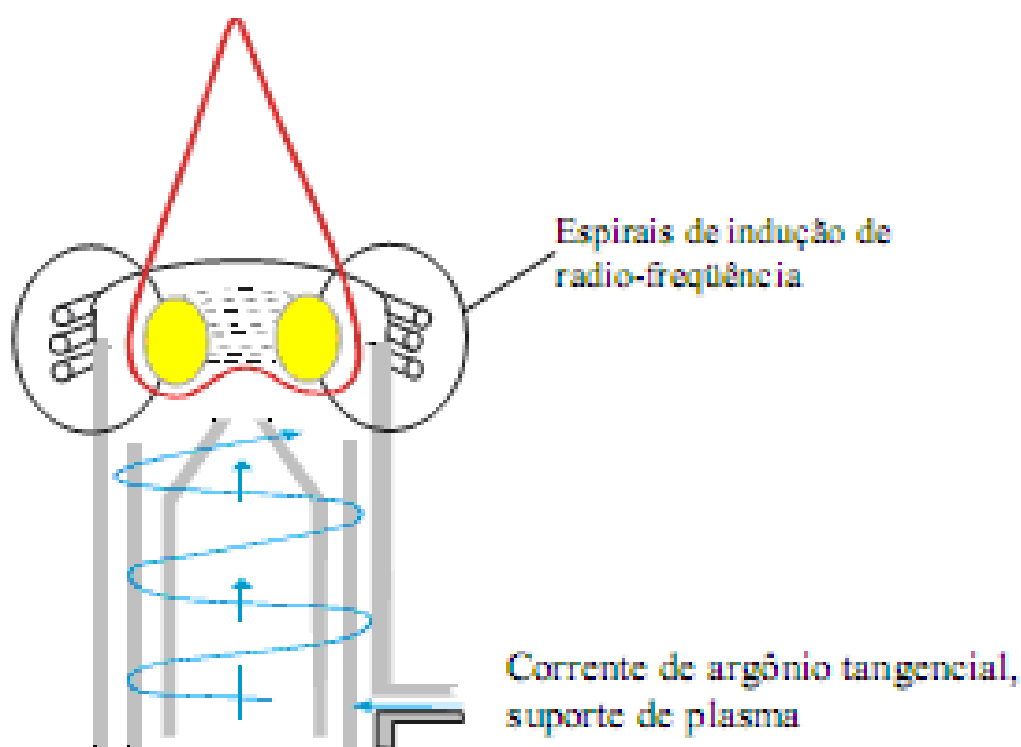


Figura 42: Diagrama esquemático de uma fonte de plasma de argônio (Fonte: CHARLES E FREDEEN, 1997).

➤ Esquema de excitação

A figura 6 mostra as etapas da excitação dos elementos traços (M) indicando que a emissão pode ser de origem atômica ou iônica, diferentemente dos instrumentos de absorção que medem apenas a excitação atômica.

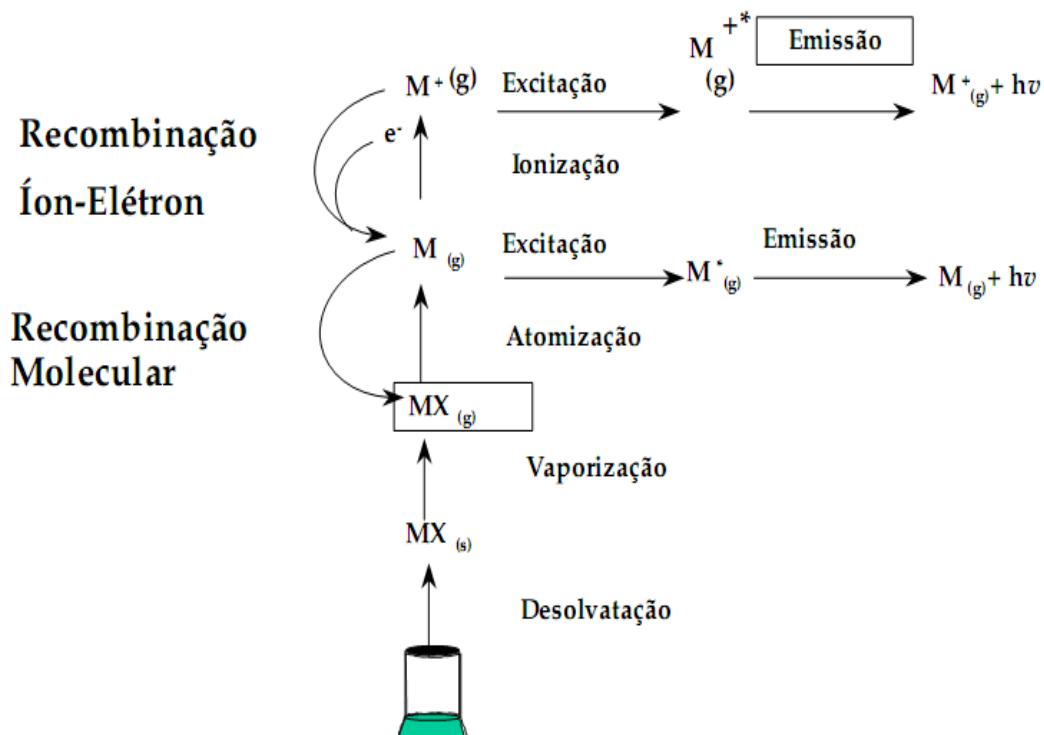


Figura 43: Esquema de excitação no plasma indutivamente acoplado. M é o elemento traço a ser pesquisado. (Fonte: CHARLES E FREDEEN, 1997)

## 2.5.2 Componentes do ICP-OES

Um ICP-OES típico é apresentado de forma esquemática na Figura 7.

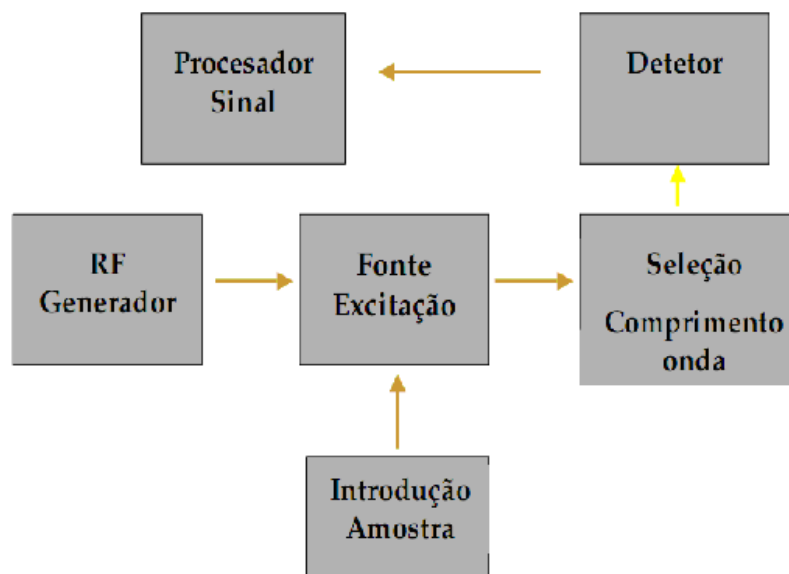


Figura 44: Componentes de um ICP-OES

1. Sistema de introdução de amostras
2. Fonte de excitação (tocha e fluxo de argônio)
3. Gerador de rádio frequência (RF)
4. Software, seleção do comprimento de onda.
5. Detector e sistemas eletrônicos
6. Processador de sinal.

Destaca-se entre os principais componentes do ICP-OES o sistema de introdução de amostras, a câmara de nebulização, a tocha e o fluxo de gás Argônio e o detector.

➤ Sistema de Introdução de Amostras

Para a maioria das análises, a amostra líquida é bombeada para um nebulizador pneumático o qual a converte em um fino aerossol com um fluxo de argônio. Depois, o aerossol passa por uma câmara de nebulização para remoção de gotas grandes formadas no aerossol e, em seguida, o aerossol é introduzido no plasma através do tubo injetor da tocha.

O sistema de nebulização pode ser configurado de diversos tipos de nebulizadores e câmaras de nebulização, de acordo com o estado da amostra (líquida, sólida, gasosa)

e também de acordo com o tipo de preparo e matriz da amostra, como por exemplo, soluções aquosas, soluções com alto teor de sólidos dissolvidos, soluções contendo ácido fluorídrico, suspensões e solventes orgânicos.

Cada tipo de amostra apresenta propriedade física distintas, como viscosidade, volatilidade ou porcentagem de sólidos dissolvidos, e passam a requerer distintos sistemas de amostragem para obter a maior eficiência de transporte da amostra para uma melhor análise, assim como obter melhor precisão e exatidão.

A principal função dos nebulizadores é produzir um fino aerossol a partir da solução. Dentre os principais nebulizadores utilizados estão o concêntrico, *V-groove*, fluxo cruzado e ultra-sônico.

#### ➤ Nebulizador Concêntrico

O nebulizador concêntrico de vidro foi desenvolvido por Gouy e nebulizadores similares foram desenvolvidos para ICP-OES por J.E. Meinhard em 1974. Desde este desenvolvimento realizado por Meinhard, o nebulizador concêntrico passou a ser o mais utilizado nos ICP-OES e desde então passaram a sofrer pequenas alterações, mas mantendo o princípio básico que havia sido desenvolvido.

Na figura 8, se pode observar o nebulizador concêntrico e se observou como ocorreu a formação do aerossol.

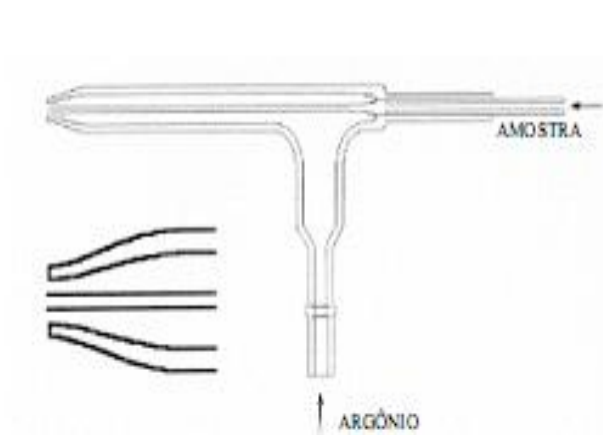


Figura 45: Nebulizador Concêntrico (MANUAL OPERACIONAL-VARIAN,2008)

A amostra é introduzida, através do bombeamento realizado por uma bomba peristáltica através do capilar interno, enquanto um fluxo de argônio é introduzido de

modo a ser pressurizado na extremidade do nebulizador. Neste momento, devido ao aumento da pressão do gás, ocorre um efeito *venturi* e a solução passa a ser dispersa na forma de um aerosol.

Os nebulizadores concêntricos são especificados em termos da pressão operacional necessária para geração do aerossol, composta pelo fluxo de argônio e pela taxa de aspiração da amostra. A taxa de aspiração de amostra para os nebulizadores concêntricos é de 2,5 mL/min.

Existe uma grande variação de nebulizadores concêntrico, de acordo com a finalidade analítica. Dentre estas estão:

- a) Concêntrico tipo C – utilizado para aplicações gerais.
- b) Concêntrico tipo K – trabalha baixo fluxo de gás, sendo ideal para amostras aquosas com baixa concentração de sólidos dissolvidos e solventes orgânicos.
- c) Concêntrico *Sea-Spray* – trabalha com alto fluxo de gás. Ideal para amostras com até 10% de sólidos dissolvidos. Muito aplicado para análise de sais e água do mar.
- d) Micro concêntrico – trabalha com alto fluxo de gás e baixa introdução de amostra. Ideal para aplicações biológicas ou onde o volume de amostra é reduzido, pois apresenta fluxo de aspiração de amostra de 100ul/min.

➤ Nebulizador V-Groove

Os nebulizadores tipo V-Groove (Figura 9), utilizado neste trabalho, são confeccionados em material inerte e são utilizados em soluções contendo ácido fluorídrico, alto teor de sólidos dissolvidos (até 25%) e suspensões.

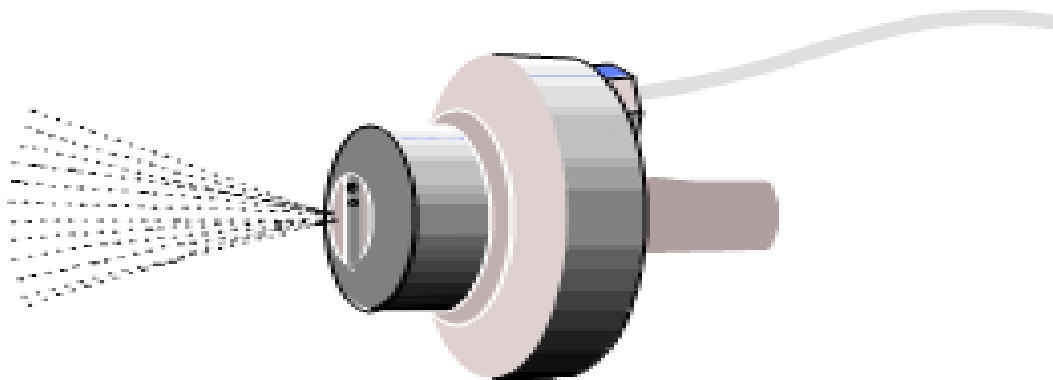


Figura 46: Nebulizador V-Groove (MANUAL OPERACIONAL – VARIAN, 2008)

Conceitualmente o nebulizador V-Groove é uma evolução do nebulizador Babington, na qual a solução é bombeada por uma tubulação superior, como ilustrado na figura 9, e escorre pela fenda em 'V' na parte frontal do nebulizador. Nesta mesma fenda existe outro orifício, pelo qual o gás (argônio) passa em alta pressão, e no momento em que a amostra encontra este fluxo de gás pressurizado, ocorre à nebulização.

Uma das grandes vantagens do nebulizador V-Groove é que a amostra passa por orifícios de diâmetro de 1mm, suficientes para prevenir a cristalização e entupimento por amostras de alto teor de sólidos dissolvidos. Outra vantagem é que a construção inerte permite a utilização de amostras que contenham ácido fluorídrico, como ligas refratárias, solos e minérios.

#### ➤ Nebulizador de Fluxo Cruzado

O nebulizador de fluxo cruzado foi utilizado pelo grupo do Fassel no início dos anos 70. Atualmente este tipo de nebulizador vem sendo menos utilizado comercialmente. Este nebulizador consiste essencialmente em um fluxo de gás pressurizado que incide em alta velocidade a um ângulo de 90° com relação a uma tubulação, como ilustrado na Figura 10, pela qual a solução é bombeada. Neste momento ocorre a criação do aerossol.



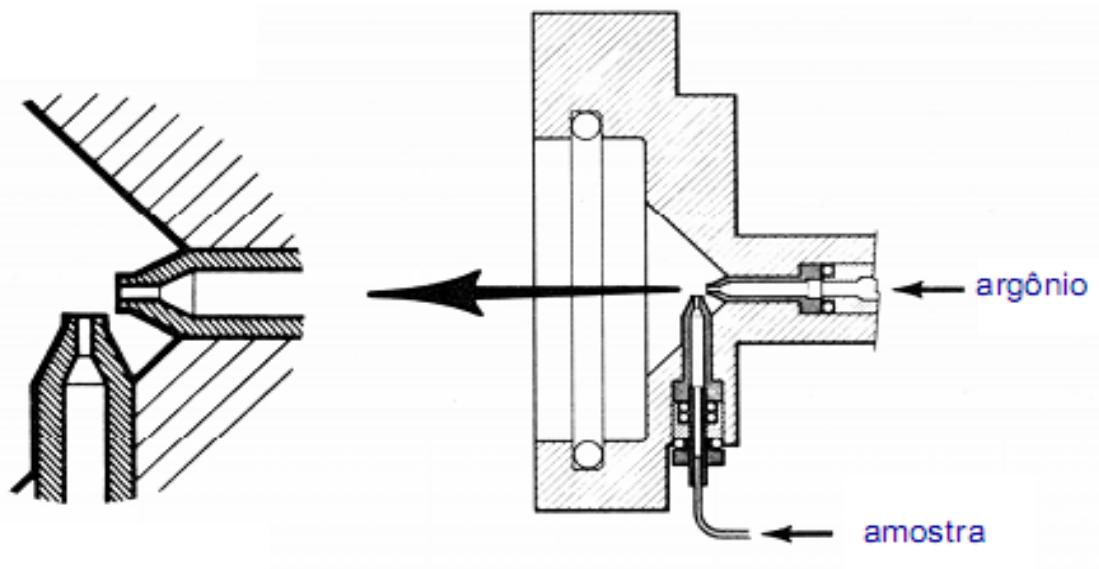


Figura 47: Nebulizador de Fluxo Cruzado (MANUAL OPERACIONAL – VARIAN, 2008)

Este tipo de nebulizador tem sido muito estudado em função das características de incremento de sensibilidade fornecida. O incremento de sensibilidade, perante o nebulizador concêntrico, é de 5 a 50 vezes de acordo com o elemento.

➤ Nebulizador Ultra-sônico.

O funcionamento básico do nebulizador ultra-sônico consiste no bombeamento da amostra e a sua disposição em uma membrana. Esta membrana vai vibrar na frequência do som, gerado através de um dispositivo piezelétrico. Um fluxo de argônio incide na membrana e passa a ocorrer à criação de um aerossol extremamente fino e homogêneo. Este aerossol, através da pressão de argônio, é conduzido por uma tubulação na forma de 'U', como ilustrado na figura 11, que é aquecido a 140° C. Nesta temperatura ocorre a evaporação do solvente e em seguida esta mistura passa por um condensador que está a 5° C, onde ocorre a condensação do solvente, permitindo que os analitos de interesse e o argônio passem e são direcionados ao tubo injetor da tocha.

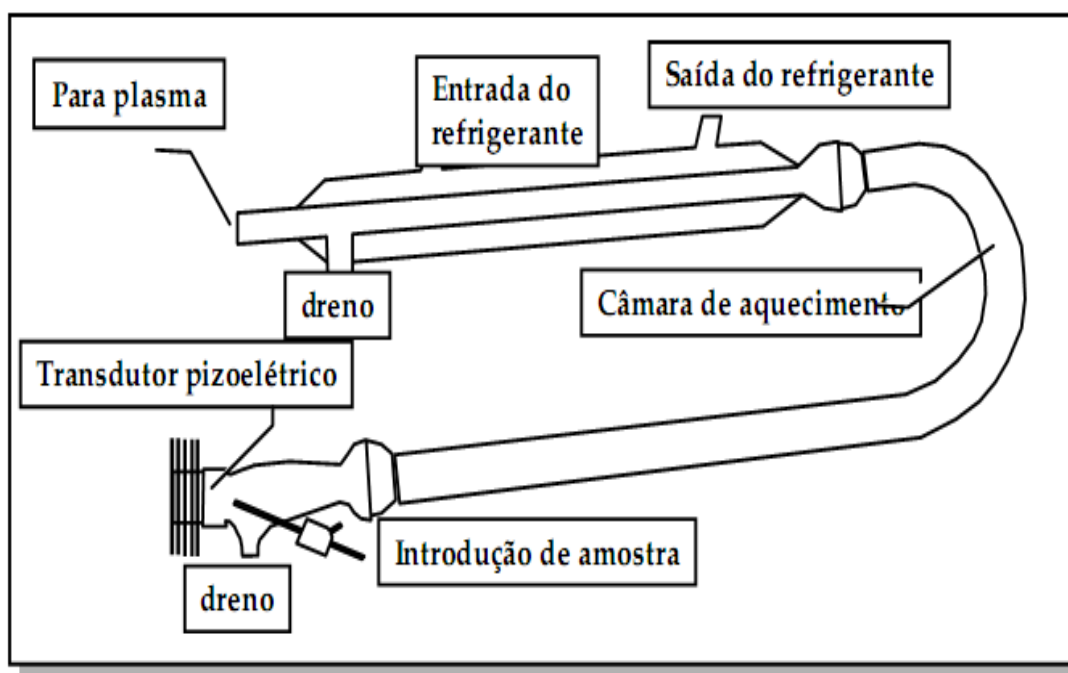


Figura 48: Nebulizador ultra-sônico. (Manual Operacional – Varian2008)

#### ➤ Câmaras de Nebulização

A Câmara de nebulização é um componente crítico para manter a estabilidade necessária para obter uma alta precisão analítica. A principal função da câmara de nebulização é remover as gotas grandes do aerossol geradas pelo processo de nebulização. Para a maioria dos sistemas compostos por nebulizadores e câmaras de nebulização, a maior parte da solução acaba sendo direcionada para o dreno e somente 2% da solução introduzida é que efetivamente chega ao plasma. Os tipos de câmaras mais utilizadas são: Ciclônica, Sturman-Master e Refrigerada.

#### ➤ Câmara Ciclônica

A câmara de nebulização ciclônica possui a característica de produzir, em seu interior e como o próprio nome menciona, um ciclone com o aerossol formado pelo nebulizador utilizado. Este efeito ciclônico vai proporcionar um rompimento contínuo das gotículas do aerossol, aumentando a taxa de introdução de amostra no plasma em 2,5 vezes, com relação às demais câmaras de nebulização. A figura 12 ilustra a câmara ciclônica que é utilizada para amostras aquosas.

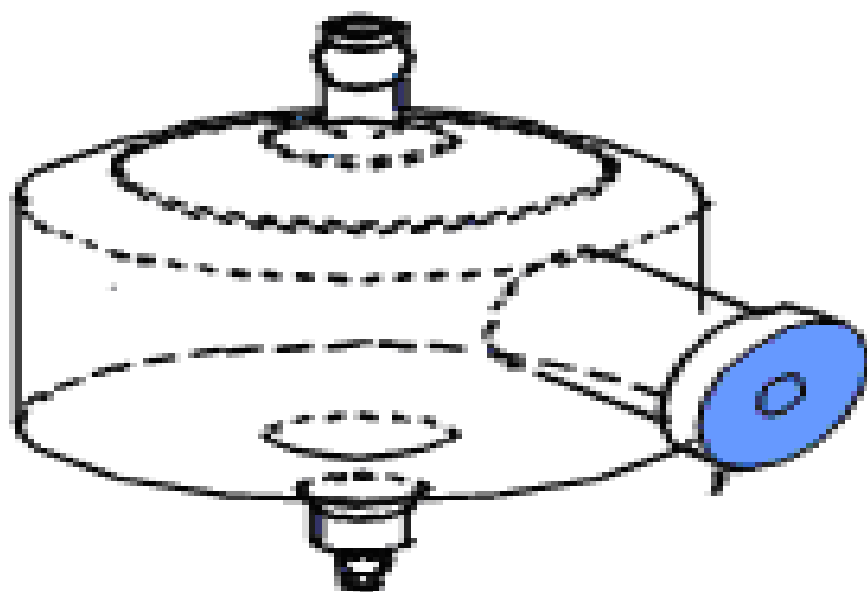


Figura 49: Câmara de nebulização ciclônica. (MANUAL OPERACIONAL – VARIAN, 2008)

➤ Câmara de Nebulização *Sturman-Master*

Esta câmara de nebulização, utilizada neste trabalho, possui sua confecção em material inerte e, portanto, pode ser utilizada em várias aplicações como orgânicos, ácido fluorídrico, suspensões, fusões e amostras que possuem alto teor de sólido dissolvido. Um sistema de passagem duplo através de um tubo cilíndrico inerte aumenta a eficiência de geração de um aerossol fino e homogêneo, pois o aerossol necessita ser conduzido até a extremidade do tubo para ser direcionado à tocha. Esta câmara é uma evolução da tradicional câmara tipo Scott, onde a diferença de desenho da câmara consiste basicamente na posição horizontal do tubo que realiza a passagem dupla. A câmara Sturman-Master é ilustrada na figura 13, onde pode ser observado o tubo de dupla passagem na posição vertical.

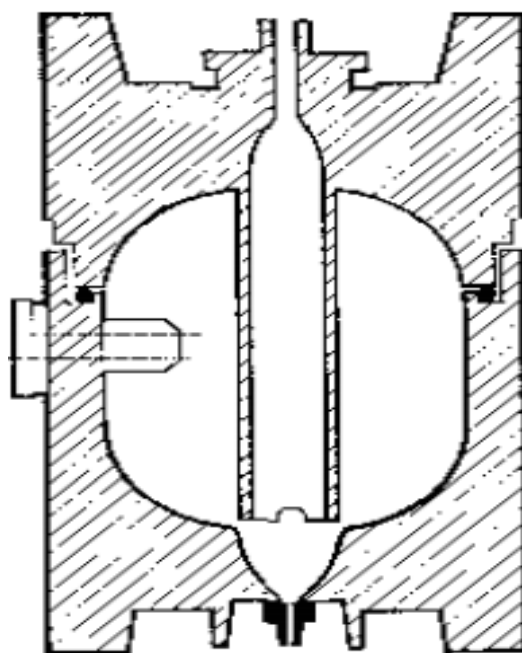


Figura 50: Câmara de nebulização *Sturman-Master*. (Fonte: Manual Operacional – Varian2008)

➤ Câmara de Nebulização Refrigerada

A câmara de nebulização refrigerada é uma derivação da câmara ciclônica que passou a receber uma capa externa, como ilustrado na figura 14. Esta capa externa da câmara recebe a circulação de uma solução composta por água e etileno glicol 1:1, que é circulado através de um sistema de refrigeração a uma temperatura de 10°C.

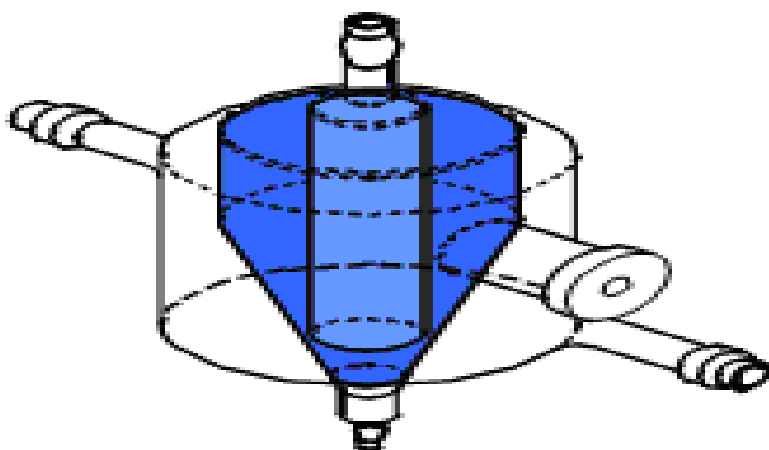


Figura 51: Câmara de Nebulização Refrigerada. (Fonte: Manual Operacional – Varian2008)

Nesta condição, é possível utilizar esta câmara para a análise de solventes orgânicos voláteis, como gasolina e nafta. Esta câmara reduz a pressão de vapor do solvente orgânico, e conseqüentemente menos vapor do solvente é conduzido até o plasma.

Em um dos fluxos de argônio é adicionado um pequeno fluxo de oxigênio para converter o carbono proveniente do vapor do solvente orgânico em CO e CO<sub>2</sub>, e deste modo prevenir o acúmulo de carbono na tocha.

➤ Tocha e Fluxos de Gases

O plasma é formado em uma tocha de quartzo, figura 15, composta por três tubos concêntricos:

- a) Tubo injetor – Fluxo de nebulização (1.0 L/min de argônio) : conduz o aerossol até a o plasma;
- b) Tubo intermediário – Fluxo auxiliar (1.5 L/min de argônio): responsável por permitir a permeação do fluxo de nebulização no plasma;
- c) Tubo externo – Fluxo de plasma (15 L/min) de argônio): fluxo de alimentação do plasma.

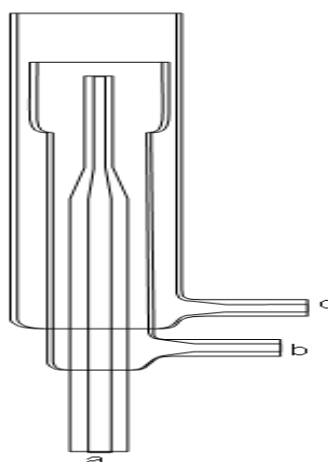


Figura 52: Tocha de Quartzo (Fonte: Manual Operacional – Varian2008)

O principal fluxo de argônio (fluxo de plasma) é introduzido tangencialmente entre o tubo intermediário e o externo. Isto confina o plasma e ajuda a prevenir um super aquecimento da tocha. O fluxo de nebulização conduz o aerossol da câmara de nebulização pelo tubo interno da tocha (tubo injetor) até o plasma. O diâmetro do tubo

injetor afeta o tempo de residência e a dispersão da amostra no plasma. Tipicamente, tubos injetores de diâmetro grande são utilizados para soluções contendo alto teor de sais dissolvidos, porque ocorre com estas amostras a tendência de formação de depósitos dentro do tubo injetor próximo a base do plasma. Para soluções orgânicas é utilizado um tubo injetor de diâmetro pequeno, pois, deste modo, o fluxo do aerossol é mais bem direcionado no plasma.

O plasma é iniciado por uma breve descarga de elétrons no fluxo de plasma. Na bobina, posicionada na extremidade da tocha, ocorre à criação de um campo magnético pelo qual o fluxo de plasma vai passar e os elétrons entram em uma aceleração, incrementando a transferência de energia entre a bobina e o argônio, provocando a ionização do argônio e a formação do plasma. Este plasma vai ser estável e permanecer aceso enquanto estiver sendo fornecidos uma corrente na bobina estável e um fluxo de argônio estável. O plasma não é uma chama, pois toda chama é produto de combustão e isto não ocorre no plasma. A temperatura alcançada pelo plasma atinge 10000° K contra os 2000 a 3000° K alcançados pelas chamas do Espectrômetro de Absorção Atômica.

#### ➤ Detector

Os detectores atualmente mais utilizados são os chamados Detectores de Estado Sólido, e podem ser de dois tipos:

- CCD: *Charge Coupled Device* – Dispositivo de acoplamento de carga
- CID: *Charge Injection Device* – Dispositivo de injeção de carga. Este detector permitiu que os sinais de alta intensidade sejam lidos rapidamente, enquanto os sinais de intensidade mais baixa sejam acumulados por um tempo maior, assegurando boa diferenciação entre sinal e ruído, e resistência à saturação.

A Figura 16 mostra um detector de estado sólido do tipo CCD, utilizado no ICP-OES nesta pesquisa. São formados por sensores semicondutores sólidos que convertem a energia luminosa (Fóton) em energia elétrica.

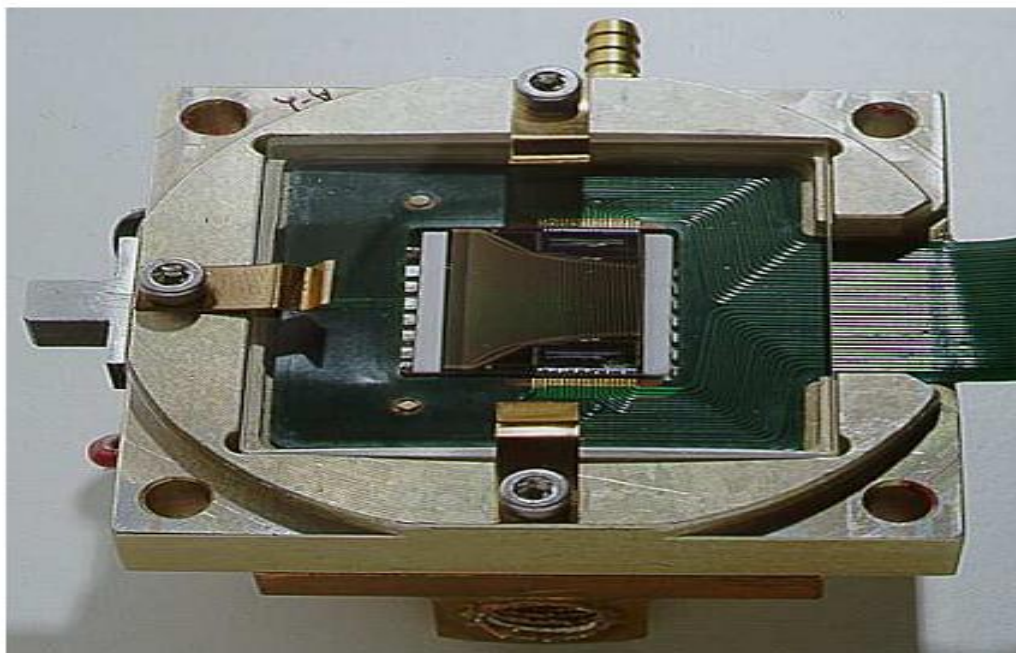


Figura 53: Detector CCD. (Fonte: Manual Operacional – Varian2008)

A energia luminosa antes de chegar ao detector CCD é difratada por uma grade Echelle que possui uma série de ranhuras igualmente espaçadas que dispersa a luz em um espectro, este espectro chega até o detector CCD com um Holograma também denominado Echellograma, e a energia assim difratada é transferida para a superfície semicondutora de silício n-dopado, que apresenta um “elétron extra” capaz de se mover através do sólido gerando um sinal elétrico.

O detector CCD permite aumentar a velocidade de análise e a produtividade, este detector permite fazer análise simultânea de elementos em vários comprimentos de onda, na faixa de 165 a 800 nm.

### **2.5.3 Aplicação de ICP-OES**

A geração de plasmas por aquecimento indutivo de gases a pressão reduzida foi inicialmente explorado por Hittorf em 1884, e posteriormente por Thomson (1925). Desde 1925, devido aos esforços de Meggers e a introdução dos conceitos de Gerlach, a técnica de padronização interna passou a ser utilizada como ferramenta analítica para o incremento da estabilidade analítica (TREVISAN & NOBREGA, 2007).

A leitura direta realizada utilizava método de detecção eletrônica por fotomultiplicadoras. A técnica de ICP-OES foi inicialmente reportada por Greenfield *et al*, no Reino Unido, e ao mesmo tempo por Wendt e Fassel (1964) nos Estados Unidos, tornando-se comercialmente disponível em 1970, e desde então tem sido extensivamente utilizada na determinação de elementos nas mais diversas matrizes. Entre 1975 e 1987, é estimado que o número de ICP-OES vendidos no mundo tenha superado a 6000 unidades, com uma taxa de crescimento anual de 8% (STEPAN 2001).

O ICP-OES axial possui a vantagem sobre o radial de incrementar o sinal do analito, entre 3 e 12 vezes dependendo das condições utilizadas, e diminuir a intensidade do sinal de fundo.

Entretanto, vários autores (THOMSEN 2000; STEWART 1998; PETRY *et al.*, 2005; HOUSEAUX, J 2000), notaram uma diminuição na faixa dinâmica e um incremento dos efeitos dos interferentes. A diminuição da faixa dinâmica na configuração axial foi atribuída a processos de auto-absorção pela maior população de átomos em regiões mais frias, enquanto que as interferências de matriz foram atribuídas à vaporização do soluto e aos efeitos de ionização devido à presença de elementos alcalinos e alcalinos terrosos na extremidade superior do plasma. A técnica de ICP-OES apresenta-se, agora, como uma ferramenta analítica interessante para ser aplicada a materiais biológicos em função da possibilidade de alcançar melhores limites de detecção.

Os dois materiais biológicos mais comumente analisados para o controle fisiológico de elementos são sangue e urina. As amostras de sangue são normalmente diluídas, enquanto as amostras de urina podem ser analisadas com ou sem diluição prévia para determinação em ICP-OES com visão radial.

Barnes (1984), utilizando a capacidade multi-elementar da técnica de ICP-OES radial, realizaram determinações de 10 elementos (Ba, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Na, P, Sr, Zn) em soro com precisão entre 0,7 a 6%. Dahlquist & Knoll (1978) descreveram a determinação de Li, Ca, Mg, Fe, Cu e Zn em soro baseada em amostras de soro diluídas e centrifugadas,. Com este procedimento, eles obtiveram resultados confiáveis somente para Ca, Mg, Na, P e Sr. Lawrence, Rice, Fassel (1984), descreveram um método rápido para a detecção de nove elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Cr,



Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Zn) utilizando um ICP-OES radial com ótica purgada com nitrogênio e a utilização da estratégia de padronização interna. O elemento utilizado como padrão interno neste experimento foi o ítrio. Allain *et.al.*, (1990) usaram um ICP-OES radial para a determinação de alumínio em sangue, fluídos de diálise e águas, utilizando-se o gálio como padrão interno. O limite de detecção alcançado foi de 0,3 µg/L em solução pura, demonstrando uma sensibilidade similar à técnica de GFAAS.

### 3. MATERIAL E MÉTODO

#### 3.1 REAGENTES E EQUIPAMENTO

Os reagentes utilizados foram  $\text{HNO}_3$  ,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  , especificados para análise, com baixos teores de elementos traços, todos da marca Merck. A água utilizada foi obtida por osmose reversa em aparelho da Millipore e apresentou condutividade menor que  $0,1 \mu\text{mho/cm}$  a  $25^\circ\text{C}$ .

#### 3.2 PONTOS DE AMOSTRAGEM

Para desenvolvimento do trabalho foram selecionados sete pontos de amostragem ao longo da Lagoa Juara – Serra/ES (Figura 17). As amostras de sedimento e água foram coletadas no mês de outubro de 2008, período de estiagem na região.

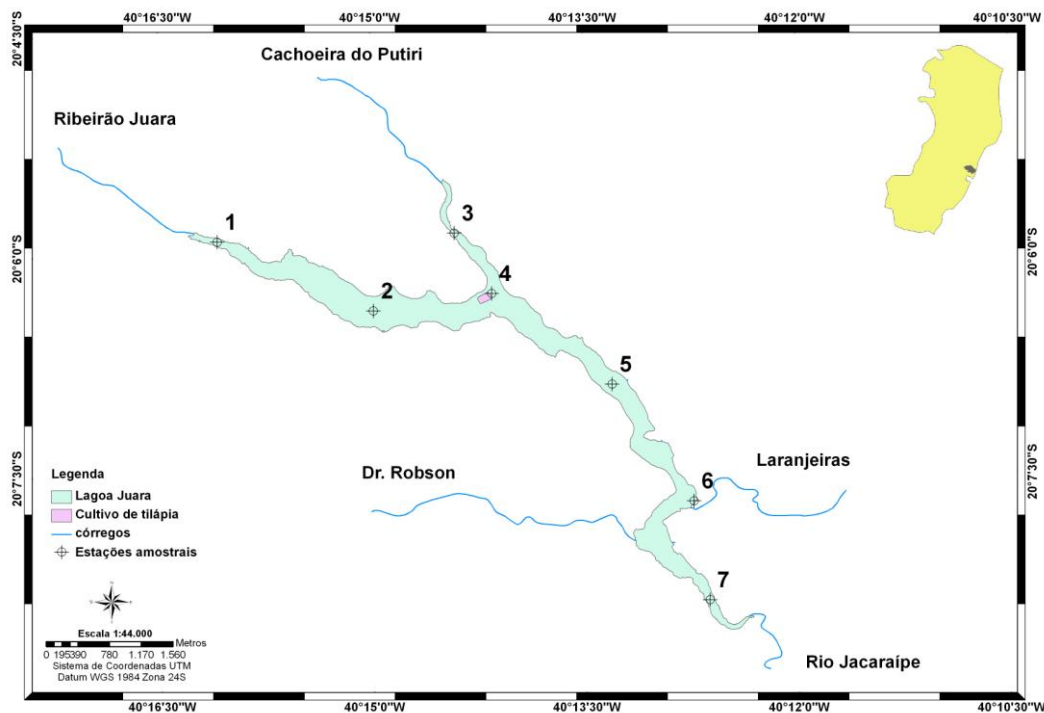


Figura 54: Localização geográfica da Lagoa Juara – Serra /ES.

#### 3.3 COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de sedimento foram coletadas com o amostrador de testemunho de sedimento, Figuras 18(A) e 18(B), equipamento próprio para a coleta da coluna de sedimento de lagoa sem provocar grandes turbulências no meio, tornando a amostra bastante representativa e que permite fracionar a amostra e analisar separadamente sedimentos depositados recentemente, ou os mais antigos. Neste trabalho utilizou-se a fração superficial do sedimento para análise, recolhendo a fração superior do coletor de até 10 cm de profundidade.

As amostras foram acondicionadas em sacos de polietileno transportada resfriadas em caixas térmicas. No laboratório foram preservadas em temperatura de 3 a 8 °C.



(A)



(B)

Figura 55: (A) Coleta de sedimentos e (B) testemunho de Sedimento.

As amostras de água foram coletadas da superfície da coluna d'água e preservadas conforme preconizado no *standard methods for the examination of water and wastewater 20<sup>a</sup> ed.*

### 3.4 PREPARO DAS AMOSTRAS DE SEDIMENTO

O preparo das amostras de sedimentos envolveu as seguintes etapas: homogeneização e secagem efetuada em placas de petri de vidro em estufa a 40°C até peso constante. Após secagem as amostras foram pulverizadas em almofariz e pistilo de ágata, em seguida peneirada em malha de nylon 2 mm e estocada em frascos de vidro (MUDROCH & MACKNIGHT, 1991), da amostra estocada foi separada a fração menor que 0,062mm, onde foram realizadas as determinações dos elementos traços.

### 3.5 DISSOLUÇÃO

A digestão da amostra foi realizada por ataque ácido ( $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ ) e adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  conforme a metodologia USEPA 5030b. Este método é indicado para análise dos metais ambientalmente disponíveis, conduzindo à fração não-residual, que inclui os metais trocáveis, carbonatos, oxihidróxidos de Fe, Mn, matéria orgânica e sulfetos (EDGEELL, 1988). Nesta fração incluem-se os metais de origem antrópica, eventualmente repassados para o meio aquático por processos de dessorção, solubilização e destruição de complexos (AGEMIAN & CHAU, 1976).

Pesou-se 1 g do sedimento com granulometria menor que 0,062 mm, e adicionou-se 10 mL de  $\text{HNO}_3$  1:1, o ataque foi realizado em Becker de 100 mL coberto com vidro de relógio com aquecimento a 95°C por 15 minutos, após resfriamento adicionou-se 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado a aqueceu-se por mais 30 minutos até desaparecimento de fumos marrom, indicando o fim da oxidação da amostra pelo  $\text{HNO}_3$ , após o ataque reduziu-se o volume para aproximadamente 5 mL com aquecimento a 95°C. Resfriou-se e adicionou-se 3mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% v/v. O volume foi reduzido para aproximadamente 5mL, em seguida adicionou-se 10 mL de  $\text{HCl}$  concentrado e aqueceu-se a 95°C por 15 minutos. Após resfriamento a amostra foi filtrada em membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  e lavado com  $\text{HCl}$  1:1 quente (aproximadamente 80°C), o filtrado recolhido em balão volumétrico de 100,0 mL e completado com água reagente, conforme esquema representativo mostrado na Fig. 19. Todos os reagentes utilizados são MERCK e água obtida por osmose reversa apresentou condutividade menor que 0,1  $\mu\text{mho/cm}$  a 25°C.

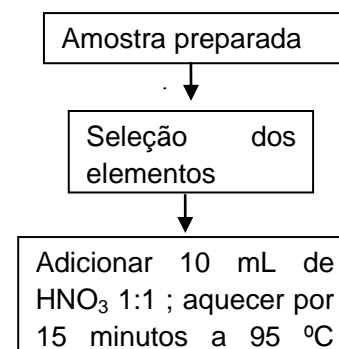




Figura56: Esquema representativo do fluxo de abertura da amostra – (adaptado de USEP 3050B).

O material de referência certificado, MESS 3, o branco e a solução padrão multi-elementar, foram submetidos ao mesmo processo de dissolução que as amostras de forma a minimizar desvios relativos a contaminantes e características da matriz.

Da solução padrão multielementar  $50 \text{ mgL}^{-1}$ , foram preparados cinco soluções a 0,1; 0,5; 1,0 ; 5,0 e  $10 \text{ mgL}^{-1}$  de cada elemento por diluição, para obtenção das curvas de calibração. Após diluição ajustou-se a acidez adicionando 2 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado para cada 100 mL da solução.

### 3.6 OTIMIZAÇÃO DO ICP-OES

O software do ICP-OES modelo 715-ES da Varian vem com algumas variáveis pré-definidas tais como: fluxo de argônio do plasma, o fluxo de argônio auxiliar, a altura da região analítica na tocha que foram mantidas constantes, visto que a calibração do detector, calibração da faixa de comprimento de onda e o alinhamento da tocha do equipamento são realizados considerando estes valores como padrão. Outras variáveis como: velocidade de bombeamento, pressão do nebulizador, potência da radio frequência e tempo de integração foram otimizados, pois são específicos para um determinado conjunto gás-líquido/ nebulizador / tocha / câmara de nebulização / matriz.

A maior sensibilidade do equipamento é obtida quando, para uma mesma concentração, observamos a maior intensidade da emissão atômica.

#### 3.6.1 Otimização Bombeamento para Nebulização

A velocidade ótima de bombeamento para introdução da amostra no sistema de nebulização foi obtida verificando a maior intensidade da emissão atômica observada para o Mn em um determinado comprimento de onda. Esta determinação é importante porque cada matriz tem uma viscosidade, uma concentração de sais dissolvidos e um pH específico.

O manganês foi utilizado porque é o elemento de referência na calibração dos sistema ótico do aparelho e no alinhamento da tocha.

➤ Procedimento

Desenvolver um programa analítico no software para o comprimento de onde mais sensível do Mn.

Adotar as condições padrão de operação apresentadas pelo software do equipamento para o fluxo do plasma (15 L/min), Fluxo auxiliar (1,5 L/min), potência da rádio frequência (1,0 Kw), pressão do nebulizador (120 kPa), tempo de integração (5 s), tempo de estabilização (15 s), tempo de aspiração da amostra (30s), tempo de enxágüe (10 s) e três replicatas.

Obter a curva de calibração, em seguida ler uma amostra adicionada de Mn a  $100 \text{ mgL}^{-1}$ , executar a obtenção da varredura da velocidade de bombeamento. Anotar a contagem de intensidade (ciclos/segundos) emitida de acordo com a variação da velocidade de bombeamento. A velocidade que apresentar o maior valor de intensidade será utilizado com valor otimizado.

### **3.6.2 Otimização da Pressão de Nebulização**

A otimização da pressão de nebulização foi realizada com a finalidade de obtermos a melhor relação gás-líquido para o conjunto de nebulizador / tocha / câmara de nebulização e matriz, através da medida da intensidade de emissão atômica máxima de uma banda iônica e uma atômica do Pb. A escolha do Pb para este procedimento se deve pelas dificuldades de detecção deste elemento.

➤ Procedimento

Desenvolver um programa analítico no software para o Pb. Selecionar dois comprimentos de onda, 220,353 nm e 405,781 nm. Adotar as condições padrão inicial do software e a velocidade de maior sensibilidade obtida na otimização do bombeamento.

Obter as curvas de calibração e executar a obtenção das varreduras da pressão do nebulizador. Anotar a contagem das intensidades da emissão atômica emitida entre 100 kPa e 240 kPa de pressão no nebulização. A pressão que apresentar maior intensidade será utilizada como valor otimizado.

### **3.6.3 Otimização da Potência de RF**

A potência ótima de Radio Freqüência (RF), energia que mantém o plasma indutivo acionado, é um parâmetro que visa melhorar as condições para análises de matrizes complexas, este parâmetro otimizado confere estabilidade na excitação, conferindo ao método robustez, permitindo a análise de amostras complexas como sedimento. A potência ótima é determinada pela maior intensidade de emissão atômica emitida para duas bandas do Pb, uma atômica e outra iônica.

#### **➤ Procedimento**

Desenvolver um programa analítico no software para o Pb. Selecionar dois comprimentos de onda, 220,353 nm e 405,781 nm. Adotar as condições padrão inicial do software, adotando agora a velocidade de maior intensidade obtida na otimização do bombeamento e a pressão do nebulizador de maior intensidade obtida no ensaio anterior.

Obter as curvas de calibração e executar a obtenção da varredura da potencia da radio freqüência. Anotar a contagem da intensidade do Pb de acordo com a variação da potência de RF. A variação a ser executada para a potência de RF é de 0,8 a 1,4 kW.

A RF que apresentar maior intensidade para as duas linhas do Pb será utilizada como valor otimizado.

### **3.6.4 Influência do Tempo de Integração**

O tempo de integração ideal proporciona uma maior definição na leitura de concentrações mais baixas, aumentando a estabilidade do sinal emitido e melhorando



o limite de detecção, para esta otimização utiliza-se o tempo de integração onde se observa a maior intensidade de emissão para o As.

O As Foi escolhido porque possui baixa intensidade de sinal, muito próxima do ruído do equipamento.

➤ Procedimento

Desenvolver um programa analítico no software para o comprimento de onda mais sensível do As. Adote as condições padrões do software e as condições de melhor sensibilidade do teste de velocidade de bombeamento, pressão do nebulizador e potência da RF.

Utilizar solução padrão de valores mais baixos de concentração (0,1 , 0,5 e 1,0 ppm) e executar a obtenção de varreduras. Anotar a contagem da intensidade da emissão atômica emitida pelo As de acordo com a variação do tempo de integração. A variação a ser executada para o tempo de integração deverá ser de 5 a 20 segundos. O tempo de integração que apresentar maior intensidade da emissão atômica será utilizado como valor otimizado.

### **3.6.5 Limite de detecção e quantificação**

O cálculo desses limites, para cada elemento traço, para este método analítico foi obtido pela média de 30 leituras da intensidade emitida pelo branco. Estes limites obtidos a partir de leituras do branco informam qual a influencia da limpeza do equipamento, contaminação atmosférica e contaminação por reagentes.

➤ Procedimento

Desenvolver um programa analítico no software do para os elementos desejados. Selecione os comprimentos de onda mais sensíveis para estes elementos traços a serem pesquisados. Adote as condições padrão do software e a condição de melhor sensibilidade dos testes anteriores.

Realizar a análise do branco por 30 vezes. Calcular o limite de detecção e quantificação para os elementos de interesse.

Os limites de detecção (LD) foram estimados usando a expressão:

$$LD = \bar{X} + (3,3 \times S)$$

Onde,  $\bar{X}$  representa o valor médio de 30 leituras de branco e S o respectivo desvio padrão (IPQ, 2000).

Os limites de quantificação (LQ) foram estimados usando a expressão:

$$LQ = \bar{X} + (10 \times S)$$

onde  $\bar{X}$  representa o valor médio de 30 leituras de branco e S o respectivo desvio padrão (IPQ, 2000).

### 3.7 OBTENÇÃO DOS RESULTADOS ANALÍTICOS

A obtenção das medidas de concentração dos elementos traços, tanto na amostra como no Material de Referência Certificado (MRC), foram realizadas considerando os valores ótimos para as variáveis pesquisadas, e as condições padrão do software, usadas na calibração do equipamento. Os metais analisados foram: Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, e Zn.

Para a análise estatística e montagem de matrizes de dados para aplicação de PCA utilizou-se o software Minitab 15 disponibilizado pelo LABPETRO – Laboratório de Petróleo - UFES, os dados foram auto-escalados por métodos convencionais.

### 3.8 CONTROLE DA QUALIDADE DO MÉTODO ANALÍTICO

➤ Linearidade das curvas

O software fornece o valor do coeficiente de correlação ( $r^2$ ) como indicativo de linearidade e foi estabelecido como valor ideal coeficientes maiores que 0,9995.

➤ Precisão

A precisão do método foi estimada a partir do Desvio Padrão Relativo (%RSD), fornecido pelo software e estabelecidos valores menores que 5% para a solução padrão e menor que 10% para as amostras.

➤ Exatidão

Obtida a partir da determinação do erro relativo, que considera a média dos valores obtidos e os valores certificados para o MRC. Os valores podem ser negativos ou positivos dependendo do nível de recuperação, e o percentual desejado é modulo do erro relativo menor que 10.

➤ Ensaios em duplicata

Obtido a partir da análise de duplicatas (C1 e C2) e calculando o percentual de afastamento, usando a equação:

$$\% \text{ afastamento} = [(C1 - C2) / ((C1 + C2) / 2)] \times 100$$

Esses ensaios são realizados no mesmo dia e permitem avaliar o estado de descontaminação do equipamento, a estabilidade do sistema instrumental e a homogeneidade das amostras. (IPQ 2000).

Todos os ensaios de controle da qualidade do método analítico foram realizados nas mesmas condições otimizadas, usadas na determinação dos elementos traços, na matriz sedimento de lagoa.

## 4. RESULTADO E DISCUSSÃO

### 4.1 PESQUISAS REALIZADAS NA ÁGUA SUPERFICIAL

A biodisponibilidade de elementos traços é influenciada principalmente pela forma em que são encontrados na natureza e não só pela concentração total como se acreditava no passado. De acordo com HART (1981), em sistemas aquáticos, íons metálicos podem estar presentes em diferentes formas físico-químicas. O estudo e a busca do conhecimento de como essas formas influenciam no meio são frequentemente denominados especiação de metais. A especiação, forma como estão os metais, é influenciada por diversos fatores como pH, potencial redox, tipos e concentração de ligantes orgânicos (por exemplo, substâncias húmicas) e inorgânicos (por exemplo, hidróxidos e bicarbonatos), material particulado e coloidal (ROCHA & ROSA, 2003).

Uma das grandes preocupações ecológicas atuais refere-se ao impacto ambiental causado pela liberação antrópica de elementos traços nos diversos ambientes naturais e, de maior importância, naqueles de maior interação com populações humanas. Tanto águas, materiais particulados, sedimentos e organismos aquáticos têm sido utilizados nesta avaliação, sendo que os três últimos compartimentos bióticos são preferíveis devido às facilidades de coleta, estocagem e tratamento de amostras (minimização de contaminação ou perdas), e as maiores concentrações encontradas, dispensando tarefas de pré-concentração e facilitando os procedimentos de análise (PHILLIPS, 1977; SALOMONS *et al.*, 1984 *apud* JESUS *et al.*, 2004).

A coleta de amostras da água superficial foi realizada em duplicata e em frascos de polipropileno lavados com água reagente e tratada com HNO<sub>3</sub> 2% por 24 horas e enxaguada. O acondicionamento para transporte foi realizado em embalagem térmica provida de um termômetro e gelo para manutenção da temperatura inferior a 8 °C.

Um das duplicatas de amostra de água foi preservada em pH menor que 2, com ácido nítrico suprapuro, e empregada na determinação de metais totais utilizando digestão ácida da amostra preconizada no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20<sup>th</sup>* (3030F). As amostras analisadas não apresentaram intensidades

suficientes para distingui-la do ruído de fundo. Para a pesquisa de elementos traços solúveis, é necessário uma etapa adicional de pré-concentração, que é trabalhosa, pode incorrer em erros, pois pode promover perdas por arraste, volatilização de alguns metais como As e Hg. (DAVIS & KENT,1990).

A mostra de água não preservada com acido, foi utilizada para a análise do pH e da turbidez imediatamente após a chegada ao laboratório. A Tabela 4 apresenta os valores de pH medidos.

**Tabela 19:** Valores pH da água superficial

	Ponto1	ponto 2	ponto 3	Ponto 4	ponto 5	ponto 6	ponto 7
pH	6,2	7,68	7,45	7,54	8,14	8,54	7,51

Na figura 20 está representada uma ilustração do mapa da região de coleta das amostras com legendas coloridas mostrando a variabilidade dos valores de pH.

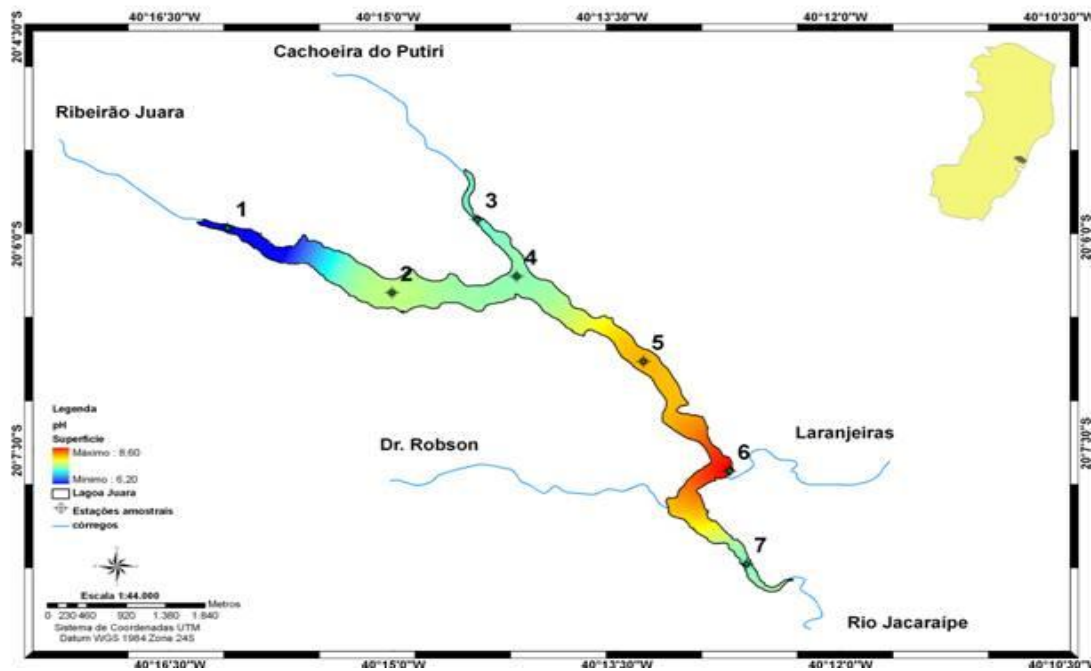


Figura 57: Ilustração com dados de pH

Pode-se notar valores de pH mais altos próximo da região urbanizada (ponto 6) e mais baixo na região mais afastada das área urbana ponto 1. Esta variação provavelmente se deve a influência antrópica como, por exemplo, o aporte de esgoto proveniente do Ribeirão Laranjeiras (ponto 6).

A Figura 21 permite observar que os valores mais altos de turbidez estão localizados nos pontos 1 e 2 próximo ao Ribeirão Juara principal afluente da Lagoa, provavelmente pela baixa profundidade (0,5 m) e ação dos ventos suspendendo material do fundo para a coluna d'água.

Os pontos 6 e 7 que estão localizados na parte mais urbanizada em direção a foz da lagoa, sofrem com o aporte de esgoto doméstico do Ribeirão Laranjeiras e Dr. Robson.

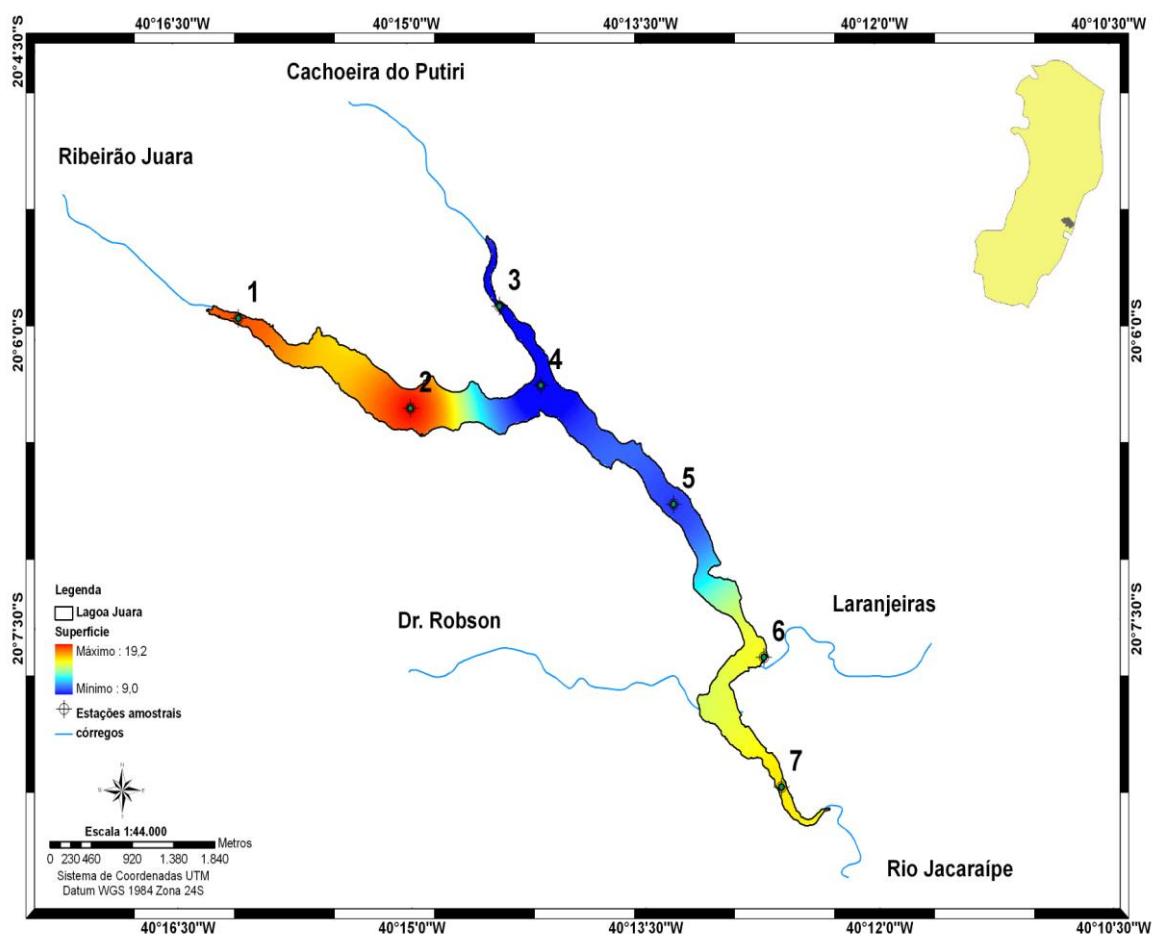


Figura 58: Ilustração com dados de turbidez (Ntu) da água da lagoa

Os pontos 3, 4 e 5, região mais profunda da Lagoa (2 m) apresentaram índice de turbidez menores.

No ponto 4, local do cultivo de tilápias, a água apresentou menores índices de turbidez e pH, diferentemente d ponto 6, mais urbanizado apresentou maiores índices destes parâmetros. Esta correlação inversa entre os dois pontos pode indicar que o impacto

que causou o aumento da turbidez e pH no ponto 6 ainda não atingiu a região do cultivo.

A resolução CONAMA 357/2005 dispõe, dentre outras atribuições, sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. Para a classificação, num primeiro momento a resolução divide os corpos hídricos em água doce, salobra e salgada, conforme a salinidade. De acordo com dados coletados em 2007 e 2008 pelo IEMA, apêndice I e II, a lagoa Juara é uma lagoa de água doce por apresentar salinidade menor que 0,5%.

A água doce é dividida em 5 classes conforme parâmetros indicadores de qualidade: físico-químicos, microbiológicos, sensoriais, toxicológicos, o que definirá as possíveis aplicações, desde o uso direto para consumo humano com simples desinfecção (classe especial) até águas que servem somente para navegação e paisagismo, impróprias para contato primário (classe 4).

Para atividade de aquicultura em específico, a resolução permite o uso de águas que se enquadrem nas 3 primeiras classes: especial, I e II.

Os dois parâmetros analisados na água da lagoa neste trabalho foram pontuais, e apresentaram valores de pH entre 6 e 9 e turbidez <40 Ntu, o que segundo a resolução estão de acordo para classe especial, I e II, porém para uma classificação definitiva, muitos outros parâmetros devem ser quantificados. Como não é objetivo deste trabalho classificar a água, não se ateve às análises complementares para este fim. As análises feita pelo IEMA das campanhas de 2007 e 2008, apresentaram alguns destes dados analíticos importantes voltados para a classificação, mas, também, não atendeu a todos os itens previstos na resolução, como por exemplo, os metais e contaminantes orgânicos, além do que são dados pontuais coletos três vezes, durante o ano, e em épocas diferentes da realizada nesta pesquisa.

## 4.2 SEDIMENTO

A discussão sobre o sedimento englobou aspectos práticos da rotina analítica como: coleta, acondicionamento e preservação, caracterização, processamento da amostra, análise dos elementos traços e correlação com dados de pH e Turbidez da água.

#### **4.2.1 Coletor de sedimento**

A utilização do coletor de testemunho de sedimento, foi decisivo para que se pudesse coletar as amostras de sedimento provocando o mínimo de turbulência no fundo, tornando a amostra mais representativa, além de permitir separar a fração superficial do sedimento (10 cm) do restante da coluna de 1 m de profundidade, permitindo assim informar concentrações de metais recentemente incorporados a este compartimento.

#### **4.2.2 Acondicionamento e preservação**

As amostras coletadas de sedimento foram acondicionadas em sacos de polietileno, todas foram acondicionadas para transporte em embalagem térmica contendo termômetro e gelo reciclável para manutenção da temperatura inferior a 8 °C.

A distribuição dos elementos traços no sedimento se dá como íons livres, complexos, pares iônicos e quelatos em solução e na fase sólida amorfa ou cristalina, um acondicionamento e preservação adequados permitem conservar os elementos traços na forma em que se encontram no ambiente pesquisado, e qualquer processo analítico deve levar em consideração estas condições, além de ser: seguro, exato, preciso, sensível, seletivo e econômico.

#### **4.2.3 Caracterização do sedimento**

Por definição um sedimento é formado por água, material orgânico, minerais do solo e material de origem antrópica. A caracterização do sedimento foi realizada por análise de Matéria Orgânica Total (MOT) via calcinação a 550 °C em mufla e análise termogravimétrica (TG), e buscou identificar a quantidade e a natureza da matéria orgânica presente, para correlacionar com os resultados encontrados de elementos traços.



➤ Análise de matéria orgânica total

A matéria orgânica total foi determinada por dois métodos: pelo método de secagem em mufla a 550 °C, após secagem em estufa a 105 °C e por análise termogravimétrica, com instrumento SDT Q600, modelo DSC-TGA Standard, em atmosfera de N<sub>2</sub> (100 mL/min), rampa (20 °C/min) até 900 °C em cadinho de alumina, com a amostra seca a 40 °C.

Na Figura 22 estão representadas as derivadas em função da temperatura da curva de análise termogravimétrica.

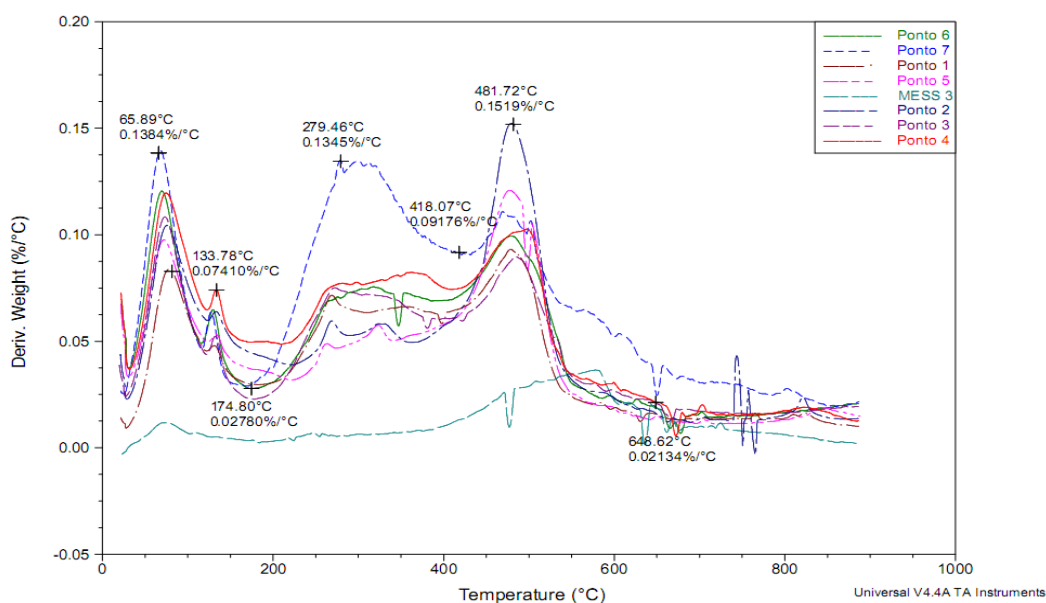


Figura 59: Derivadas das curvas TG em função da temperatura para cada ponto amostral.

Analisando a derivada da curva termogravimétrica (DTG) pode-se notar 4 picos de máximo de perda de massa no sedimento antes da temperatura de 550 °C: próximos de 65 °C, 133 °C, 279 °C e 480 °C.

A perda de massa de 65 °C até 133 °C, observadas na análise termogravimétrica, são causada por perda de umidade e de alguns compostos voláteis presentes no sedimento.

Os outros dois picos (cerca de 280 °C) e o outro em temperatura mais elevada (> 400 °C) podem ser atribuídos a presença de ácidos húmicos. Ocorre primeiramente a eliminação de grupos funcionais, polissacarídeos, descarboxilação de grupos ácidos e

desidratação de estruturas alifáticas hidroxiladas (FRANCIOSO *et al.*, 2003) e depois a decomposição dos núcleos aromáticos em temperatura superior, onde ocorre a degradação de estruturas e o rompimento de ligações C-C (PROVENZANO & SENESI, 1999).

É vantajoso poder comparar um termograma com sua 1ª derivada em função da temperatura, como mostrado na Figura 23.

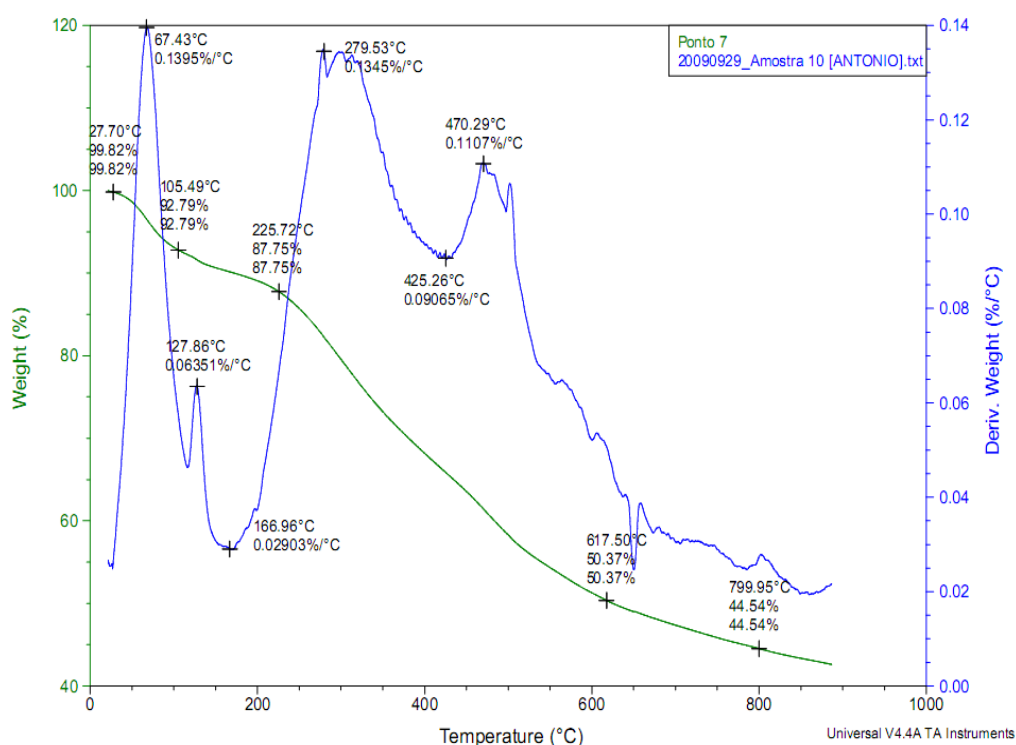


Figura 60: Exemplo de curva TG (verde) e DTG (azul) para um mesmo ponto amostral.

Na região no termograma próximo a 280 °C a mudança na inclinação da curva é suficientemente clara, mas não seria possível localizar precisamente o ombro a 470 °C sem a curva derivada DTG.

Para comparação entre as técnicas, aproveitamos a informação da curva DTG calculamos a perda de massa de 65 °C a 550 °C, 105 °C a 550 °C e 133 °C a 550 °C (Figura 24).

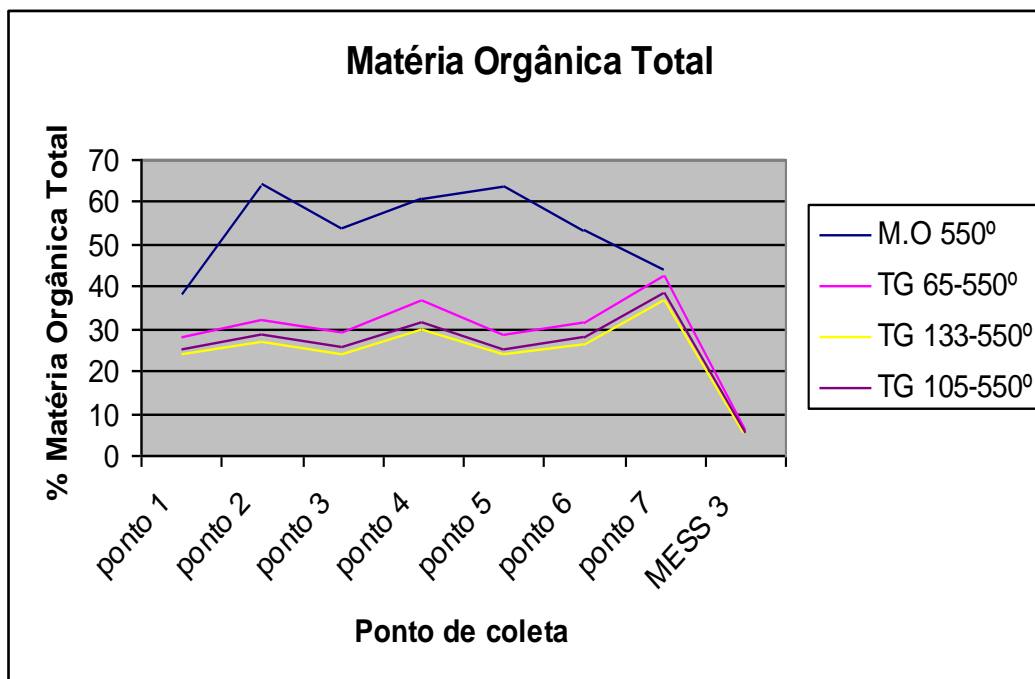


Figura 61: Matéria orgânica total por ponto de coleta, obtida por aquecimento em mufla a 550°C e pela termogravimetria.

Os resultados mostram que na análise termogravimétrica os valores encontrados são aproximadamente a metade do obtido com a Mufla a 550°C. Segundo (SILVA, *et al.*, 1999) este último método costuma superestimar os resultados. A mufla a 550°C extrai maiores teores atribuídos a matéria orgânica que outros métodos, já que parte de alguns minerais como a gibbisita é calcinada, corroborando as observações de (CARVALHO JÚNIOR *et al.*, 1997), por isso, se utilizou os dados da TG e faixa de temperatura de 105 °C a 550 °C, para correlacionar a matéria orgânica total com a concentração de elementos traços no sedimento.

Pelos resultados obtidos na TG, se pode observar uma concentração maior de matéria orgânica total nos pontos 2 e 4, locais de maior profundidade da lagoa (2m), e no ponto 7, foz da lagoa, chegando ao máximo encontrado, aproximadamente 40% de matéria orgânica no sedimento.

A diferença percentual entre os valores de MOT obtidas via calcinação a 550 °C e na TG medindo a partir de a 65° e 133° C, apresentaram no ponto 4, valores de 7,5% de discrepância de um método para outro, e na média ficou em 5,4%.

O MESS 3, MRC marinho, não foi submetido à análise MOT pela técnica da mufla, somente pela TG, e apresentou valores de MOT em torno de 5%, bastante diferente da amostra de sedimento da Lagoa.

➤ Solo da região

A mineralogia dos solos tabuleiros costeiros é bastante semelhante, e praticamente não sofre alterações entre os perfis. A composição mineralógica das frações grosseiras é amplamente dominada por quartzo, associado a traços de rutilo, zircão, turmalina, leucoxênio e ilmenita (DUARTE *et. al.*, 2000). Esses grãos encontram-se distribuídos aleatoriamente em um plasma caulinítico (cerca de 85% de caulinita), com contribuições de goethita, gibsitita (cerca de 5%) e pequenas quantidades de quartzo, anatásio, vermiculita com hidróxido nas entre camadas (FONSECA, 1986).

A goethita é o óxido de ferro predominante, tanto nos horizontes superficiais amarelos, como nos horizontes subsuperficiais vermelhos. A associação quartzo-caulinita-goethita é, segundo Tardy & Nahon (1985), a paragênese mineralógica típica em solos amarelos ou vermelhos, submetidos permanentemente a condições tropicais úmidas. O ambiente pedogenético atual está propiciando a estabilização da caulinita e formação de goethita, responsável pela cor amarela dos horizontes superficiais (JACOMINE, 1974; ANJOS, 1985 e FONSECA 1986).

#### **4.2.4 Homogeneização e secagem de sedimento para análise de elementos traços**

A homogeneização e a secagem como processo analítico tem grande influência na falta de correlação entre os valores reais e os encontrados de metais traço ambientalmente disponíveis, principalmente em amostras de umidade muito alta. (MIYAZAWA *et al.* 1996). As técnicas recomendadas para secagem de solo e sedimento são: ao ar, na sombra ou em estufa a 40° C, pois metais como Mn, Fe e Cr são vulneráveis as alterações de temperatura mudando sua especiação, alterando os valores solúveis do metal. Outro fato importante nesta fase é que a secagem do

sedimento altera seu potencial de oxirredução da fração orgânica e mineral por estimular a doação de elétrons. (BARTLETT & JAMES, 1980).

A secagem deve ser “rápida” para evitar mineralização por atividade microbológica, porém o tempo vai variar com: umidade inicial, textura e teor de matéria orgânica. As amostras do sedimento foram secas em placas de petri por 48 horas a 40°C e após este tempo mantidas na estufa à mesma temperatura até variação inferior a 0,001 g na pesagem. A desagregação do sedimento seco foi realizada com gral e pistilo de porcelana.

O peneiramento foi realizado com o objetivo de garantir representatividade, homogeneidade e facilitar a pesagem. Uma peneira de nylon com 2 mm de abertura foi usada para separar o sedimento das frações maiores. Apenas fração menor que 2 mm é considerada sedimento pela resolução CONAMA 344, conforme mostra a tabela 5.

Tabela 20: Classificação granulométrica de sedimento (CONAMA 344)

Classificação	Granulometria (mm)
Areia muito grossa	2 a 1
Areia grossa	1 a 0,5
Areia média	0,5 a 0,25
Areia fina	0,25 a 0,125
Areia muito fina	0,125 a 0,062
Silte	0,062 a 0,00394
Argila	0,00394 a 0,0002

FONTE: CONAMA 344

Esta padronização é muito importante para o processo analítico, porém, após secas e peneiradas, as amostras diferem na densidade da condição de campo, e a maior diferença na densidade ocorre em sedimento com alto teor de matéria orgânica, e isto é de grande importante para interpretação dos resultados.

O sedimento assim padronizado foi novamente fracionado utilizando peneira de nylon de 63 µm de abertura para obtermos a fração silte e argila do sedimento (CONAMA 344), reconhecidamente a fração de maior capacidade de retenção de elementos traços, pelas características químicas e físicas dos minerais e por sua grande superfície de contato. (WALTER & CUEVAS, 1999).

#### **4.2.5 Digestão das amostras de sedimento**

A fração da amostra menor que 0,062 mm, foi submetida à digestão ácida conforme método 3050B (USEPA), aplicável a determinação da metais passíveis de se tornarem ambientalmente perigosos, indicada para aplicação em absorção atômica de chama e forno de grafite e ICP-OES e ICP-MS. Aplicamos o mesmo procedimento a uma amostra de Material de Referência Certificado pela (CCME) MEES 3, e ao padrão multielementar.

Este método utiliza-se de ataque por ácido nítrico e oxidação por peróxido de hidrogênio e adição de ácido clorídrico, por isto requer cuidados especiais de segurança como o uso de capelas de exaustão, luvas e máscaras.

Durante a digestão da amostra pelo ácido nítrico ocorre emissão de fumos marrom indicando a oxidação da amostra, a adição de ácido nítrico deve continuar até que não haja mais desprendimento destes fumos. A metodologia aplicada cita que não deve ser levada a ebulição nenhuma das etapas de aquecimento, prevenindo assim perdas por erupções ou por arraste de vapor.

A adição de peróxido deve ser realizada a frio e o aquecimento deve ocorrer lentamente devido ao grande volume de gás gerado pela oxidação do material. Alguns metais como o manganês necessitam de ambiente fortemente oxidante para solubilização completa (SHUMAN, 1988).

Esta etapa do processo deve ser repetida até que não apresente uma vigorosa liberação de gás indicando assim o fim deste passo. Neste ponto o resíduo sólido presente na amostra apresenta coloração clara, diferente da inicial, indicando a oxidação de toda a matéria orgânica do sedimento.

Na etapa de filtração realizada com membrana de 0,45 µm, a lavagem do conjunto frasco e filtro foi realizada com HCL 1:1 quente, aproximadamente a 80°C para evitar perdas por precipitação, testes preliminares e trabalhos publicados indicam grande perda de precisão nos resultados quando se usou água ou ácidos a temperatura ambiente. (KIMBROUGH, *et al* 1989).

A etapa da digestão requer cuidado especial devido à possibilidade de contaminação cruzada por reagentes ou perda na filtração. Para minimizar possíveis erros decorrentes do reagente, todas as etapas analíticas foram desenvolvidas com reagente de alto grau de pureza (MERCK), e tanto o branco, como o Material de Referência Certificado (MRC), e também o padrão multielementar foram tratados com as mesmas quantidades do reagente analítico. Esta etapa influencia diretamente precisão, no limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), visto que há sempre a possibilidade de uma carga de metais traço associados aos reagentes, por isto o branco foi utilizado para definir o LD e o LQ do método.

Os valores de concentração para os elementos traços nas amostras de sedimento foram comparados com os valores orientadores *Threshold Effects Levels* (TEL), concentração abaixo do qual não se conhece efeitos danosos aos organismos vivos e *Probable Effects Levels* (PEL), concentração acima do qual se conhece efeitos danosos, do *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME). O grau de contaminação química do sedimento, com vistas à proteção da vida aquática, é classificado segundo os valores guias estabelecido pelo (CCME) para arsênio e elementos traços, conforme apresentado na a Tabela 6 (CCME, 2001).

Tabela 21: Valores guias estabelecidos pela CCME para sedimentos

Variáveis	TEL (mg kg <sup>-1</sup> )	PEL (mg kg <sup>-1</sup> )
Arsênio	5,9	17
Cádmio	0,6	3,5
Chumbo	35	91,3
Cobre	35,7	197
Cromo	37,3	90
Mercúrio	0,17	0,486
Níquel*	18,0*	35,9*
Zinco	123	315

\*Critério do Environment Canada (1995)

Para avaliação da qualidade dos resultados obtidos, uma amostra de sedimento padrão (MESS 3) *National Research Council Canada*, foi submetida às mesmas condições analíticas.

#### 4.3 OTIMIZAÇÃO DO ICP-OES

A técnica do Plasma indutivamente acoplado a espectrometria de emissão ótica (ICP OES) é uma técnica multi-elementar que permite a determinação de elementos majoritários, menores e traços em amostras complexas. No entanto, dependendo da matriz e a configuração de equipamentos a detecção é menor do que normalmente obtidas em forno de grafite espectrometria de absorção atômica (GFAAS) e espectrometria de massa com plasma (ICP-MS) (DENNAUD *et. al.* 2002).

Essa limitação é parcialmente contornada ao posicionar a tocha de plasma horizontalmente (axial). Esta configuração aumenta a quantidade de energia de radiação que atinge a fenda de entrada do policromador. Contudo, ocorre conseqüentemente aumento da radiação de fundo e da radiação emitida por componentes principais, como elementos alcalinos e alcalinos terrosos o que pode aumentar as interferências no espectro de emissão. Outro sim, as medições na região fria de plasma tendem a aumentar a interferências causadas pela formação de compostos moleculares e elementos facilmente ionizáveis. Estes efeitos têm sido estudados por pesquisadores (MERMET, *et al* 2002), e é comum analisar a razão entre as intensidades do Mg 280,2nm iônico e Mg atômico 285,2 nm ( $MgII_{280,2}/MgI_{285,2}$ ) como critério prático para avaliar o desempenho analítico e robustez do plasma, tendo em conta a presença de interferências, como Ca e Na. O termo "robustez" é usado para descrever a excitação e as condições de atomização na ICP, e isso ocorre quando o  $Mg\ II / Mg\ I$  são valores  $> 10$ . (HOUSEAUX *et al.* 2000).

Um plasma robusto pode ser obtido quando se utiliza um fluxo de gás de baixa taxa de nebulização, uma potência elevada na frequência de rádio. No entanto, apesar da melhoria nas condições de atomização-excitação, estes parâmetros operacionais podem causar a emissão de fundo de alta detecção (DAVIS *et.al.* 2005), somado a isto, a utilização do plasma com condições robustas não pode completamente garantir a eliminação total dos efeitos de matriz e também pode comprometer relação sinal-fundo (SBR), mesmo quando o modo de observação axial é empregado (PETRY *et.al.* 2005).

No ICP-OES é dada especial importância aos efeitos causados por elementos alcalinos e alcalinos terrosos nas medições de intensidade de emissões em alta e baixa cargas de aerossóis. Efeitos causados por esses elementos são geralmente estudados porque elas ocorrem como elementos importantes em diferentes tipos de amostras, tais como materiais geológicos e biológicos, e eles podem modificar as condições de excitação e



ionização do plasma (FORMOSO *et. al.*, 1984). Estes efeitos podem ser gerados por processos físicos que afetam a introdução de amostra, por exemplo, viscosidade, tensão superficial e efeitos induzidos pela presença de uma alta concentração de sólidos dissolvidos e presença de compostos orgânicos solúveis (STEPAN *et. al.* 2001).

De forma geral a otimização de um ICP-OES específico para uma determinada matriz é realizada considerando a relação desejada de  $MgII/MgI > 10$  para as variáveis, fluxo de amostra, potencia da radio frequência.

A escolha dos elementos Mn, Pb e As para otimização do ICP-OES, se deu por sugestão da Varian, e por esses estarem presente na matriz e apresentarem algumas dificuldades de detecção pelas próprias características (DUBUISSON, 1998). As condições de operação do ICP-OES estão apresentadas na tabela 6.

Tabela 22: Valores dos parâmetros fixos e variáveis do ICP-OES modelo 715 ES – Varian.

Parâmetros	Valores
Fluxo do plasma	15 L/min
Fluxo auxiliar	1,5 L/min
Potencia da radio frequência	0,8 a 1,6 Kw
Velocidade de bombeamento	5 a 35 rpm
Pressão do nebulizador	100 a 240 kPa
Tempo de integração	5 a 20 s
Tempo de estabilização	15 s
Tempo de aspiração de amostra	30 s
Tempo de enxágüe	10
Número de replicatas	3

A otimização do equipamento é fundamental para obtenção de resultados reprodutíveis, pois reduz interferências, como:

- Interferências de transporte: afetam o processo de nebulização e são causadas por variações de propriedades físicas das soluções das amostras (viscosidade e tensão superficial);
- Interferências de ionização: ocorrem quando são introduzidas amostras com uma elevada concentração de íons facilmente ionizáveis, tais como  $Na^+$  e  $K^+$ ;

- interferências espectrais: são causadas pela complexidade do espectro de emissão dos elementos introduzidos no plasma devido à alta temperatura.

Para a otimização dos parâmetros foi utilizado padrão multielementar originalmente 50 ppm, que por diluição obteve-se as concentrações 0,5 ; 1,0 e 5,0 ppm em ácido nítrico 2% para confecção das curvas padrão. O padrão multielementar foi submetido às mesmas condições da digestão da amostra antes das diluições. A determinação quantitativa dos elementos utilizados na otimização foi realizada em uma amostra de sedimento digerida adicionada de padrão multielementar na concentração final de 100 ppm para o manganês e 10 ppm para As e Pb, esta amostra enriquecida foi submetida aos procedimentos de otimização.

#### 4.3.1 Otimização da velocidade de bombeamento

Na figura 25 estão representados os resultados de intensidade da emissão atômica do Mn II 257,610 nm, (banda de maior intensidade para o Mn) em relação à variação da velocidade de bombeamento. A variação executada para a velocidade de bombeamento foi de 5 a 35 rpm.

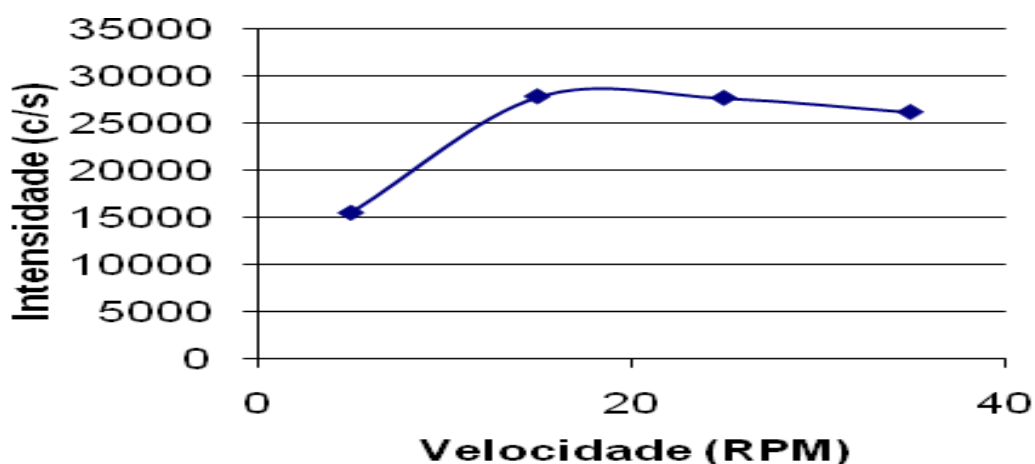


Figura 62: Variação da intensidade do Mn II 257,610 nm com a velocidade

Nesta etapa considerou-se a condição padrão de operação do equipamento, fornecidas pelo software, alterando apenas a velocidade de bombeamento.

A velocidade que apresentou o máximo de intensidade foi 15 rpm, e este valor foi utilizado nas próximas etapas de otimização e também na análise do sedimento e MRC MESS 3. O manganês a 100 ppm, foi escolhido por apresentar interações químicas com outros elementos traços, somado a isto ele é o elemento utilizado para calibrar o equipamento quanto ao número de linhas utilizadas no detector e quanto ao alinhamento da tocha. Esta etapa da otimização busca reduzir as interferências de transporte.

#### 4.3.2 Pressão do nebulizador

A otimização deste parâmetro foi realizada utilizando uma linha atômica do Pb I 405,781nm e outra iônica do Pb II 220,353nm. A pressão do nebulizador controla o fluxo de amostra na tocha.

A intensidade das linhas “Hard” (transições de alta energia) que incluem as linhas atômicas de todos os elementos e a linhas iônicas que tenham a primeira energia de ionização acima de 8 eV , sofrem um incremento significativo de intensidade com a diminuição da pressão do gás, pois a redução da pressão aumenta a temperatura no canal central da tocha o que favorece as transições de alta energia (BOUMANS, 1987). A linha Pb II 220,353 nm, é um exemplo de transição de alta energia, e apresenta máximo de sensibilidade a baixas pressões de nebulização, ao passo que a linha Pb I 405,781nm apresenta aproximadamente a metade da intensidade para a mesma pressão, sendo denominada linhas “soft”.

Nas figuras 26 e 27 estão apresentados os valores obtidos para a variação da pressão do nebulizador para o Pb em 405,781 nm e 220,353 nm respectivamente.

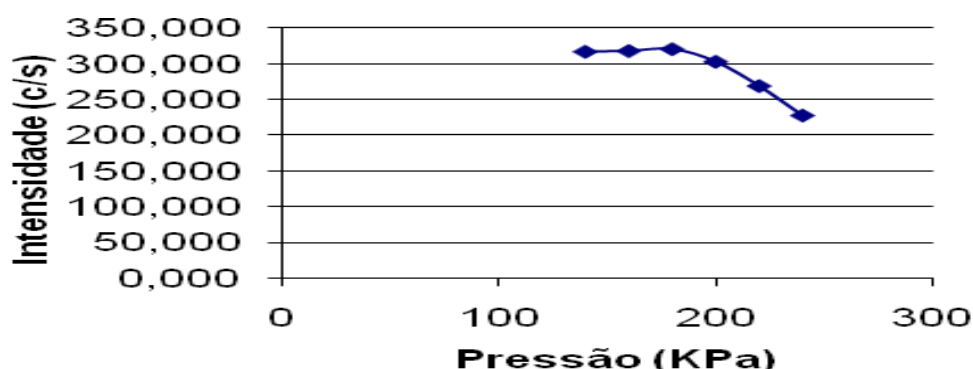


Figura 63: Variação da intensidade (c/s) em função da pressão do nebulizador para o Pb 405,781 nm.

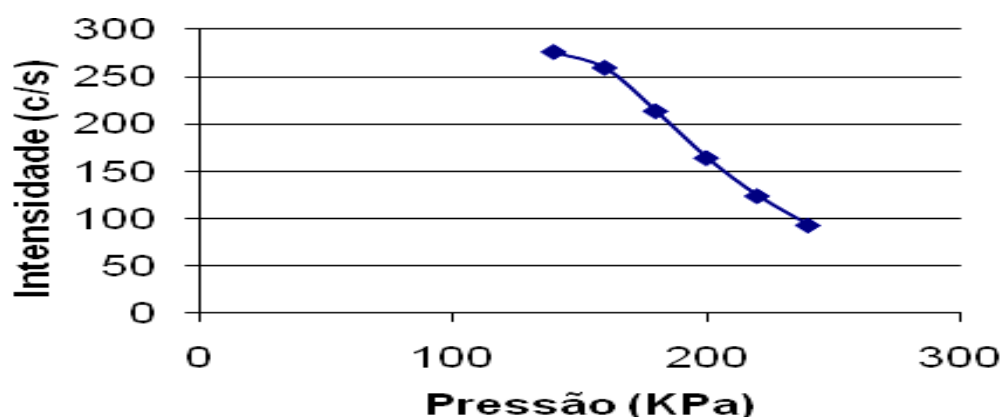


Figura 64: Variação da intensidade (c/s) em função da pressão do nebulizador para o Pb 220,353 nm.

De acordo com o experimento a pressão ótima de trabalho no nebulizador para a amostra de sedimento da lagoa foi de 140 kPa e será aplicada nos próximos passos da otimização.

#### 4.3.3 Otimização da potência da radio frequência

A potência da radio frequência é um parâmetro crítico, pois pode afetar de forma significativa o sinal das linhas de emissão escolhidas. Altas potências promovem um incremento na intensidade do sinal de linhas Hard por causa da alta temperatura no plasma. Por outro lado a intensidade das linhas “Soft” (baixa energia de transição), linhas atômicas com primeira energia de ionização menor que 8 eV, não tem um incremento significativo quando utilizamos altas potências.

O ruído de fundo também tende a aumentar com a maior potência, por isto é importante monitorar o desvio padrão relativo (%RSD) nesta etapa da otimização e associar este dado a maior intensidade obtida para o Pb I e II para definir a pressão a ser utilizada. (MERMET, 2005)

Esta etapa foi realizada com o a melhor velocidade de bombeamento e melhor pressão no nebulizador, obtidos nas etapas anteriores.

As figuras 28 e 29 mostram os resultados obtidos na otimização do parâmetro potência da radio frequência.

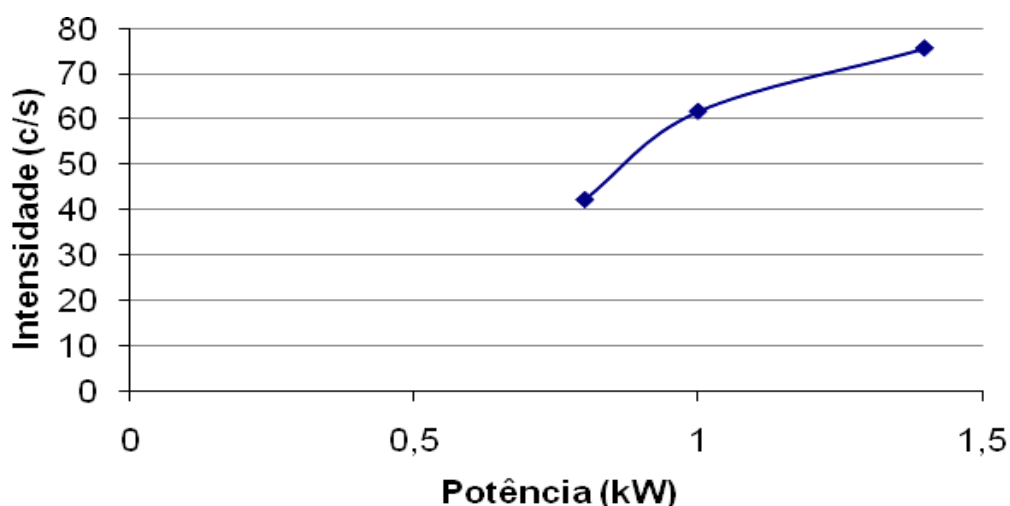


Figura 65: Variação da intensidade (c/s) em função da potência da radio frequência para o Pb 405,781 nm.

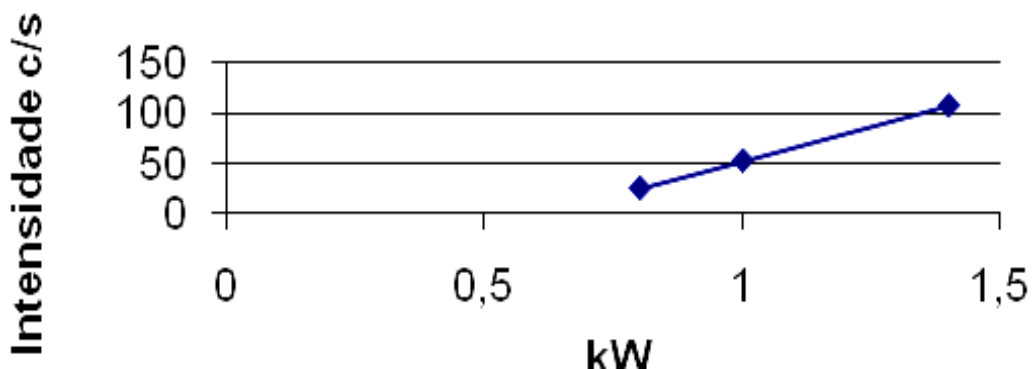


Figura 66: Variação da intensidade (c/s) em função da potência da radio frequência para o Pb 220,353 nm.

Pode-se verificar que o aumento da intensidade foi observado como aumento da potência. A variação da potência estudada foi de 0,8 até 1,5 kW, devido a limitações do equipamento. Potências maiores que 1,5 kW causam um redução drástica do vida útil do gerador de radio frequência, por isso, se deve considerar os custos de manutenção do equipamento e trabalhar com a melhor potência próxima do máximo do equipamento. Considerando os resultados de %RSD mostrados nas figuras 30 e 31,

observou-se que acima de 1 kW não houve um aumento importante no %RSD e que este permaneceu praticamente constante até valores de 1,5kW. Tendo em vista os resultados obtidos escolheu-se o valor de 1,4kW, pois, apresentou melhor intensidade, para ambas as linhas estudadas do Pb e não se tratou do máximo de potência oferecida pelo equipamento.

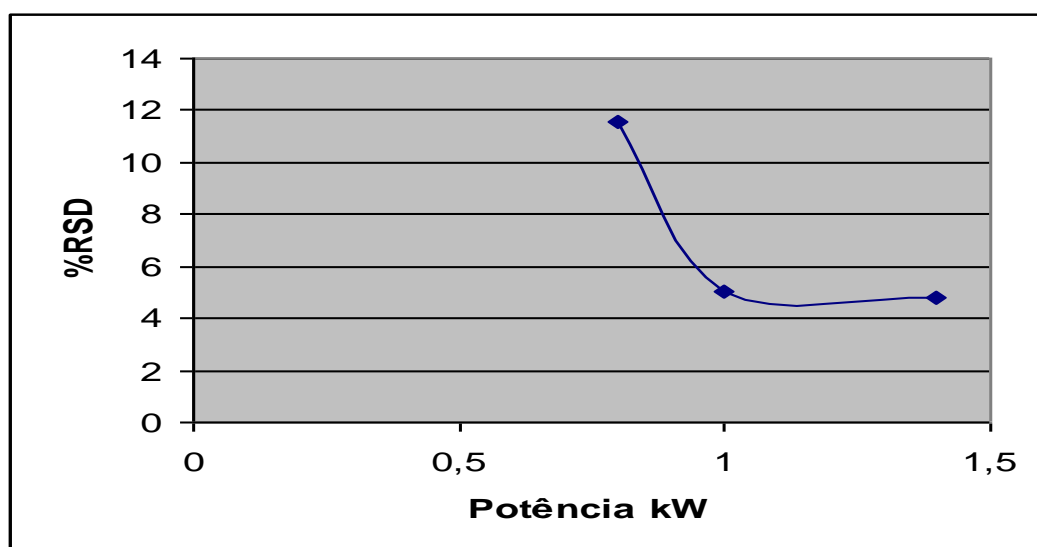


Figura 67: Variação %RSD em função da potência da radio frequência para o Pb 220,353 nm.

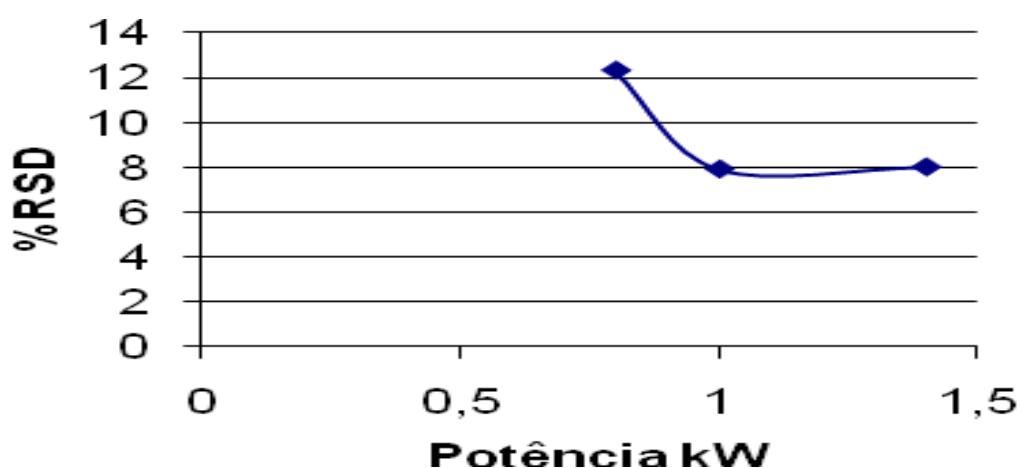


Figura 68: Variação %RSD em função da potência da radio frequência para o Pb 405,781 nm.

#### 4.3.4 Otimização do tempo de integração

De forma geral o aumento do tempo de leitura oferece duas vantagens significativas. A primeira vantagem é o aumento na precisão das medidas na análise da replicata, porém, a extensão dessa melhoria dependerá da natureza do ruído que está causando a imprecisão. A segunda vantagem é a melhora do sinal do analito, em relação ao ruído de fundo.

Se o ruído de fundo dominante é o ruído proveniente da emissão, por exemplo, o ruído é reduzido, na proporção da raiz quadrada do tempo de medição. Um longo tempo de medição pode tornar possível distinguir um sinal fraco do ruído de fundo, reduzindo assim o limite de detecção.

Nesta otimização foi utilizado a linha de maior intensidade do As (188,980 nm), pelas próprias dificuldades de precisão na análise deste elemento (GONG & WANG 2002).

A figura 32 apresenta os resultados da intensidade variando com a velocidade de integração para o As 188,980 nm.

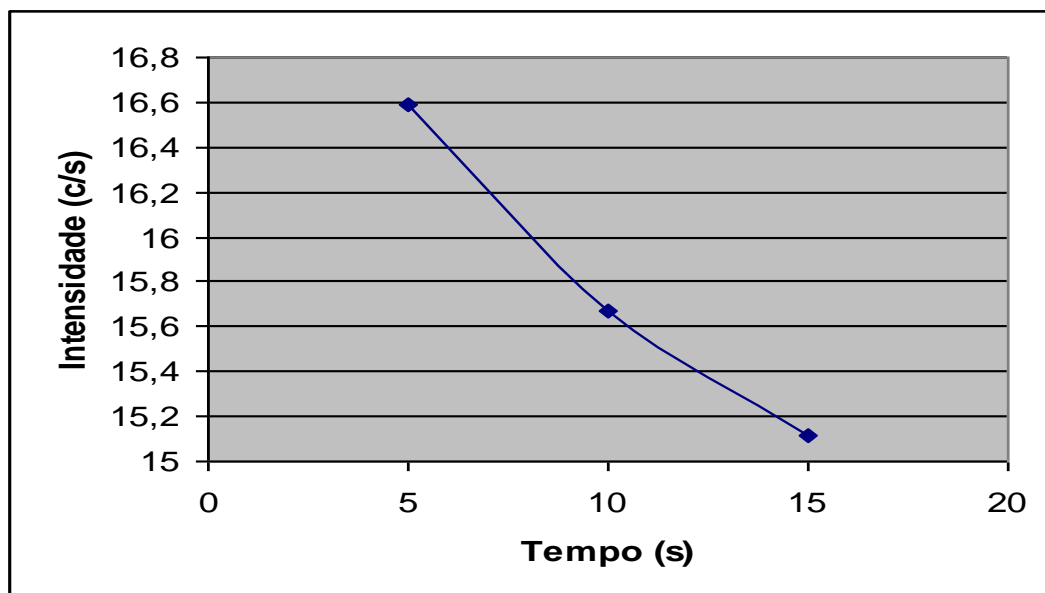


Figura 69: Variação da intensidade (c/s) em função do tempo de integração (s) para o As 188,980nm.

Apesar de não haver uma mudança significativa na intensidade com a variação do tempo de integração maior intensidade foi observada na velocidade de 5 segundos de

tempo de análise de replicata, porém como mostra a figura 33 , o desvio padrão relativo (%RSD) é o maior para o tempo 5, indicando ruído de fundo elevado, por isto optou-se por usar o tempo de 10 s.

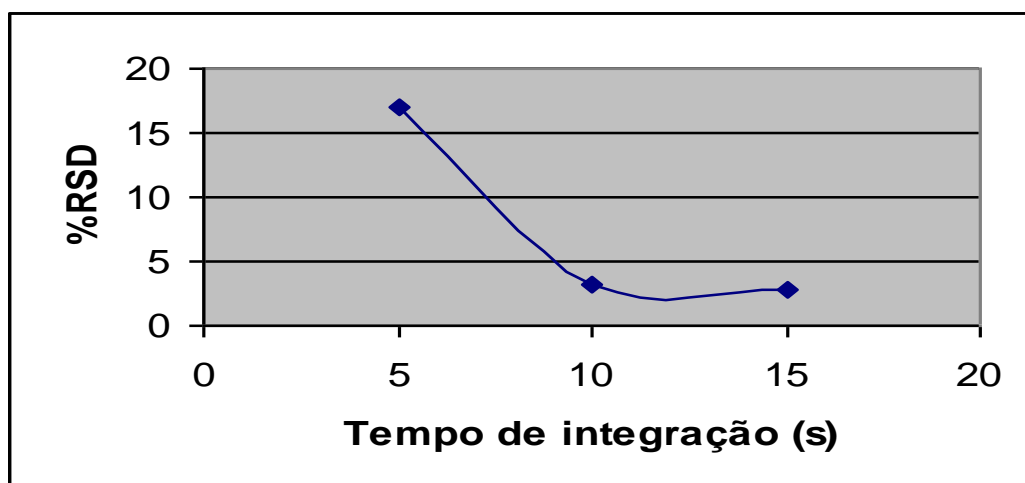


Figura 70: Variação %RSD em função do tempo de integração (s) para o As 188,980 nm.

Durante os experimentos de otimização com o branco no ICP-OES ficou clara a necessidade de um tempo mínimo de 30 segundos de enxágüe, entre uma amostra e outra para garantir uma limpeza adequada da câmara de nebulização, evitando interferências na amostra lida na sequência.

Na tabela 8 estão apresentadas as Condições ótimas de operação para análise do sedimento da Lagoa, segundo o procedimento adotado neste trabalho.

Tabela 23: Condição de operação do ICP-OES Modelo 715 ES/Varian.

Parâmetros	Valores
Fluxo do plasma	15 L/min
Fluxo auxiliar	1,5 L/min
Potencia da radio freqüência	1,4 Kw
Velocidade de bombeamento	15 rpm
Pressão do nebulizador	140 kPa
Tempo de integração	10 s
Tempo de estabilização	15 s
Tempo de aspiração de amostra	30 s



Tempo de enxágüe	30 s
Número de replicatas	3

#### **4.3.5 Robustez do método**

A robustez do método foi determinada através da razão entre a intensidade do  $\text{MgII}280,2\text{nm}/\text{MgII}285,2\text{nm}$ , utilizando as condições ótimas de operação da tabela 8. A amostra digerida de sedimento foi adicionada de Mg 5 ppm e analisada. O resultado obtido foi próximo de 18, indicando robustez desejada para o conjunto matriz, nebulizador, fluxo de argônio, altura da medição e potência da radio frequência.

### **4.4 QUALIDADE DOS RESULTADOS**

#### **4.4.1 Linearidade da curva**

A linearidade da curva padrão, mede a relação entre a concentração do padrão multielementar e a intensidade correspondente, é dada automaticamente pelo software após a aspiração dos padrões, denominado limite do coeficiente de correlação ( $r^2$ ). O valor de  $r^2$  é estabelecido pelo operador de acordo com o nível de correlação desejado, para este experimento foi estabelecido  $r^2$  igual 0,9995 e todas as curvas apresentaram valores acima deste limite.

#### **4.4.2 Limite de detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)**

A IUPAC – União internacional de Química Pura e Aplicada, define: “limite de detecção, expresso em termos de concentração, é derivado da menor medida, LD, que pode ser detectada com razoável certeza, para um determinado procedimento analítico”.

O valor da LD é dada pela equação:

$$LD = \bar{X} + (K \times S)$$

onde  $\bar{X}$  é a média das medidas em branco,  $S$  é o desvio padrão das medidas em branco, e  $k$  é um fator numérico escolhido de acordo com o nível de confiança desejado.

Um equívoco comum é tratar o LD como a menor concentração que pode ser medida. Na verdade, é a concentração em que se pode decidir se um elemento estava presente ou não, isto é, o ponto em que se poderia apenas distingui-lo de um sinal do fundo. O valor de  $k$  para LD foi geralmente definido como 3, e 10 para o LQ, e este foi o limite que realmente se permitiu mensurar com precisão e confiança estatística (GILFRICH e BIRKS, 1984).

O LD e o LQ foram determinado, a partir do valor médio de 30 leituras do branco utilizando as condições excelentes obtidas nas etapas anteriores, sendo calculado se acrescentado 3,3 desvio padrão para LD e 10 desvios padrão para o LQ, os resultados estão na tabela 9.

Tabela 24: Valores de LD e LQ em  $\text{mg.kg}^{-1}$ .

	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
LD	0,062	0,112	0,003	0,014	0,021	0,017	0,022	0,016	0,021	0,026	0,066	0,154	0,095	0,062
LQ	0,130	0,294	0,005	0,027	0,049	0,037	0,068	0,019	0,054	0,058	0,160	0,380	0,096	0,079

Na figura 34 se pode notar que apenas As e Se apresentaram os maiores valores de LD, acima de 0,1 ppm. Para o Ba, Mn e Sr os respectivos desvios foram tão pequenos que o LD e o LQ foram praticamente os mesmos.

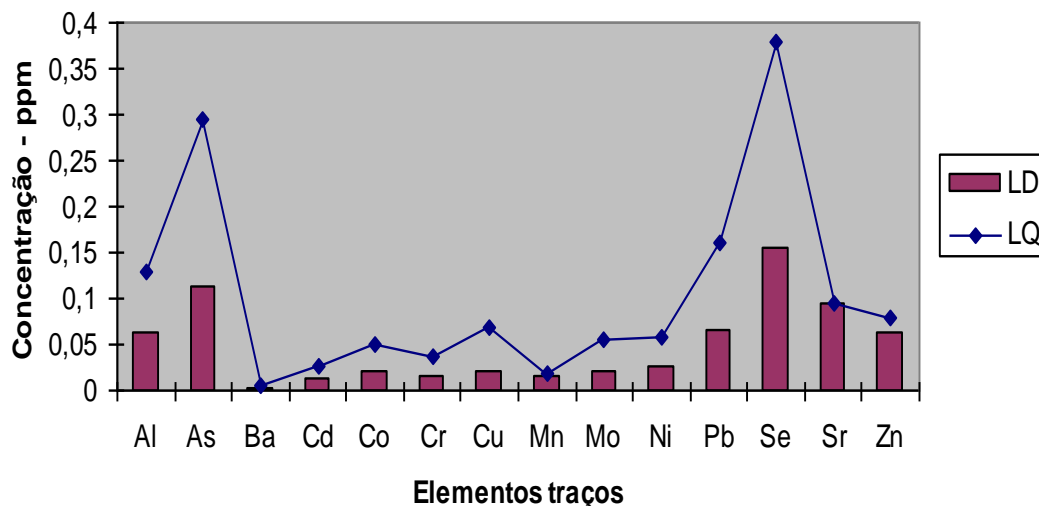


Figura 71: Valores de LD e LQ em ppm para os elementos traços em sedimento

Na figura 35 estão apresentados os resultados de LQ para os elementos traço. Os elementos traços Ba, Mn, Cd, Cr, Co, Mo, Ni, e Cu, apresentaram os menores LQ, da ordem de  $0,06 \text{ mgkg}^{-1}$ . O Zn, Sr, Al e o Pb apresentaram valores intermediário, próximo a  $0,20 \text{ mgkg}^{-1}$ . Os maiores valores de LQ ficaram com o As e o Se,  $0,29$  e  $0,38$  respectivamente, o que leva a sugerir a utilização do gerador de hidretos associado ao ICP-OES para quantificações menores que  $0,4 \text{ ppm}$ .

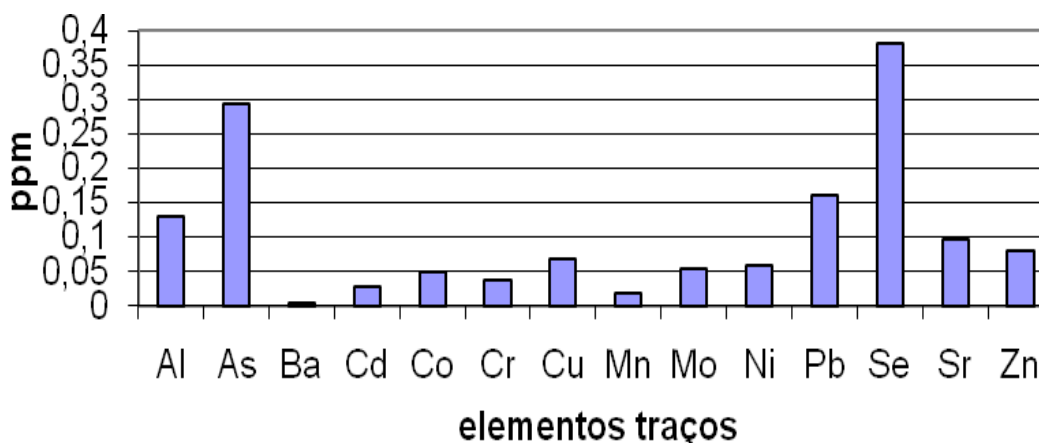


Figura 72: Limites de quantificação em ppm para os elementos traços pesquisados.

#### 4.5 RESULTADOS OBTIDOS NO MRC MESS 3

O resultado certificado para o MESS 3 era referente à digestão total do sedimento e não somente aos elementos traços ambientalmente viáveis, contudo serviu como

orientação para medir a qualidade do resultado obtido para as amostras. Pela tabela 10, se pode verificar a predominância das linhas *Hard*.

Tabela 25: Elementos traços pesquisados no MESS 3, o comprimento de onda e o tipo de banda (I atômica ou II iônica) utilizado nas medidas, a energia da 1ª ionização, a classificação quanto temperatura de excitação (H ou S), os valores certificados para o MRC e o resultado obtido nas condições otimizadas.

Elementos	nm	Linha	1ª ion. eV	Hard/Soft	MESS 3 mg/kg	USEPA3050b (mg/kg)
Al*	396,152	I	3,14	S	*8,59 ± 0,23	*7,49 (87,2%)
As	188,980	I	9,8	H	21,2 ± 1,1	23,8 (112,3%)
BA	455,403	II	5,2	H		77,2
Cd	214,439	II	9	H	0,24 ± 0,01	0,21 (87,5%)
Co	238,892	II	7,9	H	14,4 ± 2,0	13,2 (91,6%)
Cr	267,716	II	6,8	H	105 ± 4	102,6 (97,8%)
Cu	327,395	I	7,7	S	33,9 ± 1,6	31,4 (92,6%)
Mn	257,610	II	7,4	H	324 ± 12	322,4 (99,5%)
Ni	231,604	II	7,6	H	46,9 ± 2,2	50,2 (107%)
Pb	220,353	II	7,4	H	21,1 ± 0,7	19,8 (93,8%)
Se	196,026	I	9,8	H	0,72 ± 0,05	0,65 (90,23%)
Sr	407,771	II	5,7	H	129 ± 11	122,02 (94,6%)
Zn	213,857	I	5,8	S	159 ± 8	172,8 (108,7%)
Mo	202,032	II	7,1	H	2,78 ± 0,07	2,67 (96,9%)

Al (g/100g)

#### 4.5.1 Exatidão

Os resultados obtidos no MESS 3 pela rota analítica desenvolvida foram utilizados para dimensionar a exatidão do procedimento e foi definido pelo cálculo do erro relativo considerando o valor médio encontrado e o valor de referencia como segue:

$$\text{Erro Relativo} = [(X_{\text{média}} - X_{\text{ref}}) / X_{\text{ref}}] \times 100$$

Onde:

$X_{\text{media}}$  é o valor médio encontrado para o analito, e  $X_{\text{ref}}$  é o valor de referencia especificado no certificado para o MESS 3.

Tabela 26: Erro relativo(%) para os elementos traços pesquisados no MRC MESS 3.

	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
%erro	-12,8	12,3	-12,5	-8,4	-2,2	-7,4	-0,5	-3,1	7,0	-6,2	-9,8	-5,4	8,7

O valor desejado para o módulo do erro relativo é de 10%. A exatidão de um método, ou de um resultado, está condicionada à existência de erros sistemáticos, que se manifestam sempre da mesma maneira, para um dado conjunto de ensaios independentes. Os erros sistemáticos obedecem a causas determinadas e conduzem ao aparecimento de resultados significativamente afastados do seu valor verdadeiro. Este tipo de erro pode ser classificado em três categorias: erros instrumentais, onde são incluídas a má calibração do material e as avarias parciais do equipamento; erros operativos, onde são incluídos alguns erros dos analistas e erros de método, associados a interferências de ordem variada, à existência de reações secundárias no processo analítico (CASTRO, 2004).

Observa-se que na tabela 11 os valores do erro relativo para o Al, As e Cd estão acima do desejado, possivelmente porque  $X_{ref}$  é um valor de referência obtido por digestão completa, diferentemente da técnica usada USEPA 3050b.

O Al deve estar associado à fração residual do sedimento e não a fração ambientalmente viável. Para o Cd e o As dificuldades são de ordem variadas podendo ser de origem espectral, ou até mesmo metodológica mostrando fragilidade para quantificação destes elementos traços. Os demais elementos apresentaram resultado dentro do esperado.

#### **4.5.2 Precisão**

A precisão representa a concordância entre os resultados obtidos por aplicação do mesmo método de ensaio, várias vezes em condições definidas.

Atualmente o termo precisão tem sido substituído pelos termos repetibilidade e reprodutibilidade (RELACRE, 1996; CASTRO, 2004).

Ainda segundo o mesmo autor a repetibilidade mede o grau de variabilidade dos valores numéricos encontrados para a mesma amostra, no decurso de vários ensaios realizados em condições semelhantes, como por exemplo: mesmo laboratório, operador e equipamento, durante um curto espaço de tempo. A reprodutibilidade mede o grau de variabilidade dos valores numéricos encontrados para a mesma amostra, no

decorso de vários ensaios realizados em condições diferentes, como por exemplo: dias diferentes. É quantitativamente avaliada através do desvio padrão associado à média de um conjunto de ensaios independentes, sendo expressa em desvio padrão relativo (DPR) ou *relative standard deviation* (RSD). Neste trabalho definiu-se com desejado máximo 5% de RSD em se tratando do padrão e 10% para as amostras de sedimento. A tabela 12 apresenta os resultados de RSD para o padrão.

Tabela 27: % RSD dos elementos traços obtido para a solução padrão a 0,5, 1,0, e 5,0 ppm.

ppm	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
0,5	4,2	3,7	2,6	0,9	0,9	1,4	3,3	2,0	5,3	0,4	3,4	3,9	2,4	2,7
1,0	1,5	3,1	1,5	1,6	1,7	1,4	1,1	1,3	1,9	1,2	0,7	5,5	1,5	0,6
5,0	0,2	0,5	0,6	0,3	0,6	0,4	0,8	0,6	0,0	0,3	1,3	4,0	1,8	0,6

Observamos que de modo geral as leituras do padrão atenderam ao esperado, exceto para o Mo em 0,5 ppm, Se em 1,0 ppm, mesmo assim muito próximo do valor desejado.

A tabela 13 apresenta os resultados de RSD para a amostra de sedimento. Os resultados de As, Cd, Pb e Se apresentaram valores de RSD maiores que o 10% desejado o que representa discordância dos resultados obtidos por aplicação do mesmo método de ensaio, provavelmente pelo efeito de matriz, que gera interferências como ruído de fundo aumentando o desvio padrão e consequentemente o desvio padrão relativo, que é mais evidente para elementos traços em menor concentração. O Se apresentou RSD > que 10% em todos os pontos amostrais, indicando fragilidade na precisão para este analito.

Tabela 28: Resultados de %RSD para a amostra de sedimento por ponto de coleta.

	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
Ponto1	3,2	11,3	2,5	6,7	3,9	7,4	9,5	0,7	7,9	7,6	12,3	12,1	7,8	2,3
Ponto2	4,8	9,8	1,5	6,0	6,7	5,9	10,3	1,6	9,1	8,6	12,6	14,8	8,0	9,6
Ponto3	6,7	6,7	0,6	7,9	4,6	8,3	8,9	0,6	7,0	7,4	11,0	14,0	8,4	5,4
Ponto4	3,8	12,0	3,2	13,1	4,8	8,5	9,9	1,5	6,9	7,3	11,3	10,9	7,4	5,2
Ponto5	3,9	10,1	2,8	12,3	4,6	7,7	8,9	1,3	7,8	7,3	9,7	10,8	7,5	8,9
Ponto6	4,1	8,9	2,8	9,8	3,0	7,8	9,9	2,0	6,8	6,1	9,1	10,0	8,0	9,0
Ponto7	5,9	9,7	3,5	10,0	3,1	9,1	9,7	3,1	6,2	6,9	9,3	11,6	7,9	3,4

### 4.5.3 Ensaios em duplicata

Ensaios em duplicata são utilizados para verificação da homogeneidade da amostra, estado de descontaminação e estabilidade do instrumento. É calculada como segue:

$$\% \text{ afastamento} = [(C_1 - C_2) / ((C_1 + C_2) / 2)] \times 100. \quad \text{Ideal} < 10\%$$

Onde  $C_1$  e  $C_2$  são análises de duplicatas realizadas no mesmo dia.

A tabela 14 apresenta os resultados de % de afastamento das duplicatas. Os resultados apresentaram afastamento satisfatório, indicando boa estabilidade do instrumento e tempo de limpeza da câmara de nebulização suficiente para a rotina analítica.

Tabela 29: Resultado do afastamento em % do ensaio de duplicatas.

	Al	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Se	Sr	Zn
% afastamento	5,6	10,3	2,1	1,7	0,9	1,4	2,5	0,3	2,3	1,1	1,3	8,7	2,0	0,2

### 4.5.4 Resultado obtido para elementos traços no sedimento

A tabela 15 mostra os resultado de elementos traços obtidos em ppm, exceto para o Alumínio(g/100g) nas amostras de sedimento.

Tabela 30: Resultado em  $\text{mg kg}^{-1}$ , exceto para o Al (g/100g) para os elementos traços pesquisados no sedimento da lagoa Juara – Serra/ES.

	ponto 1	ponto 2	ponto 3	ponto 4	ponto 5	ponto 6	ponto 7
Al	6,136	5,587	4,186	2,665	4,939	4,877	2,492
As	0,302	3,45	4,08	1,51	3,24	3,91	1,46
Ba	183,75	155,26	98,75	75,18	112,40	93,24	76,47
Cd	1,17	0,64	2,37	2,38	1,99	1,07	2,19
Co	4,84	13,09	13,67	14,05	14,53	15,00	11,36
Cr	31,89	19,64	14,64	9,25	21,05	35,84	11,76
Cu	13,26	5,48	4,44	2,93	4,22	4,19	2,11
Mn	175,93	199,81	187,53	166,99	226,99	185,86	147,20
Mo	29,32	7,33	0,21	0,81	4,29	10,02	6,97
Ni	11,68	1,84	0,67	1,95	0,54	12,02	2,24

Pb	18,25	1,08	3,11	3,81	7,21	19,74	8,51
Se	8,82	6,03	34,66	47,16	22,38	49,09	6,8
Sr	2,71	19,63	14,43	25,93	37,61	26,70	48,44
Zn	60,62	36,04	41,15	28,84	30,87	71,2	21,31

A figura 36 apresenta variação das concentrações dos elementos traços menores no sedimento < 75ppm, e foi possível observar uma maior concentração no ponto 6, justamente o mais urbanizado, sujeito ao impacto antrópico, proveniente do Ribeirão Laranjeiras, desgastado do asfalto e dos pneus levados pelas águas da chuva.

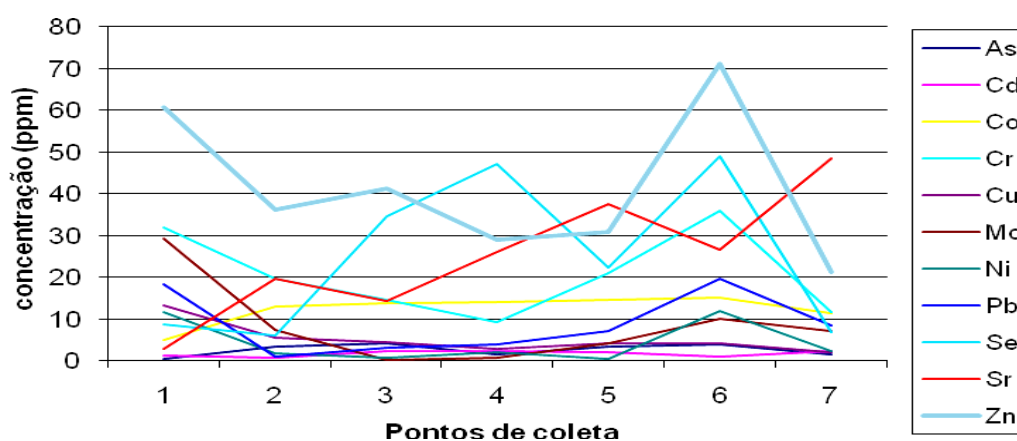


Figura 73: Concentração (ppm) dos elementos traços minoritários (<75 ppm), no sedimento da Lagoa Juara.

#### 4.6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A análise de componentes principais (PCA) é uma técnica usada para reduzir a dimensionalidade dos parâmetros, a partir de combinações lineares das variáveis originais de maneira que retenham as informações essenciais e pode significativamente ajudar na interpretação e análise dos dados. A PCA pode revelar as variáveis que determinam alguma estrutura inerente aos dados e esses podem ser interpretados em termos químicos ou físico-químicos.

Para melhor interpretação dos resultados de forma multivariada, associamos os resultados à presença de matéria orgânica no sedimento, pH e turbidez da água. A Figura 37 mostra o peso das variáveis originais nas duas primeiras componente principais, que representam cerca de 71% da variabilidade dos dados, e nela pode ser observado uma forte correlação entre quatro grupos de variáveis.



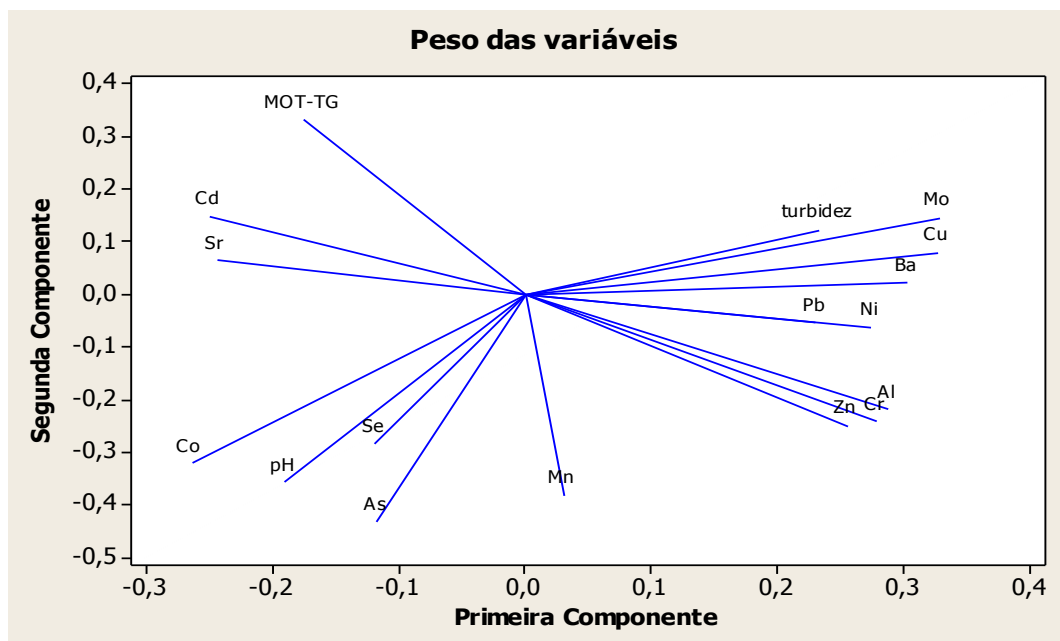


Figura 74: Apresenta os loading (direção e ângulo), das variáveis analisadas.

1º grupo: Pb, Ni, Ba, Cu e Mo correlacionados positivamente com a turbidez da água.

2º grupo: Zn, Cr e Al.

3º grupo: Co, Se e As correlacionados positivamente com o pH da água .

4º grupo: Sr e Cd correlacionado com MOT.

Pelos resultados obtidos o grupo 2 (Zn, Cr e Al) correlaciona-se negativamente com o grupo 4 (Sr, Cd e MOT), o que é plausível visto que Al e Zn, presentes na fração mineral, estão presentes em maior concentração em sedimento de menor MOT, contudo, o Cd não apresenta um comportamento esperado, visto que segundo WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO, 1992) - “quase todos os depósitos de zinco contêm cádmio, apesar de sua concentração não ultrapassar cerca de 1%” o que nos leva a deduzir que o aumento da concentração de Cd no sedimento e a sua correlação com a MOT esta vinculado a aporte antrópico.

O Mn apesar de presente em concentrações próxima a 200 ppm, apresenta correlação positiva não muito significativa, com os elementos traços, do Grupo 2 e 3, possivelmente pela origem geológica destes, e consequentemente correlação negativa com MOT.

A Grupo 1 e o Grupo 3 se correlacionam negativamente, e observamos que o pH (grupo 3) e turbidez (grupo 1) contribuem para esta correlação, visto que é uma tendência natural a redução da turbidez com o aumento do pH.

#### 4.7 COMPARAÇÃO COM OS VALORES-GUIAS DO CCME

Apesar da presença de elementos traços em todas as amostras, em nenhuma delas as concentrações superaram os valores estabelecidos pela *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME), organismo canadense que estabelece valores-guias para presença de alguns elementos traços em sedimento, que serve de referencia para a Resolução CONAMA 344.

Os valores indicados como TEL, são concentrações abaixo do qual não se conhece efeitos danosos aos organismos vivos, com vistas à proteção da vida aquática, e PEL a concentração acima do qual são conhecidos efeitos danosos.

A comparação dos valores-guias da CCME, com os resultados obtidos na Lagoa Juara, indicam que a Cd excedeu o limite TEL em todas as amostras de sedimento, chegando a valores próximos de 2,5 ppm em alguns pontos como (3,4 e 7).

Lembrando que este trabalho não contemplou um número significativo de amostras de sedimento para se poderia inferir de forma concreta sobre a condição real do sedimento quanto à contaminação por elementos traços, buscou-se apenas otimizar uma rota analítica, de forma sistemática, contudo, coube a ressaltar que valores acima de TEL, principalmente para o Cd é um alerta e sugere um monitoramento mais consistente, objetivando caracterizar em definitivo, este elemento não só no sedimento mas também na água e na biota.

Estudos recentes mostram que o cádmio é um agente cancerígeno para humanos. O cádmio é usado na fabricação de baterias de veículos, pastas de limpeza, pisos, como componente em metalúrgicas, em pigmentos, acabamentos de peças, plásticos e vidros, além de ser encontrado como contaminante dos fertilizantes fosfatados (IARC, 1993).

Como resultado das emissões industriais e por causa da contaminação dos fertilizantes utilizados nas plantações, no século XX tem aumentado bastante a concentração do

cádmio no solo, implicando em uma maior retenção pelos vegetais (SATARUG *et al.*, 2003), que serão utilizados pelos animais e/ou homem, inclusive como alimentos. (GOODMAN e GILMAN, 2001).

O cádmio em especial, fica no mesmo patamar do chumbo e do mercúrio como metais importantes no ponto de vista toxicológico. Como já foi dito, o cádmio ocorre na natureza em associado ao zinco, mas também em combinação com o chumbo, causando contaminação ambiental. Como menos de 5% desses metais reciclado, a poluição ambiental já se torna uma preocupação respeitável (GOODMAN e GILMAN, 2001).

## 5. CONCLUSÃO

As concentrações certificadas do MESS 3 referem-se à digestão total da amostra e neste trabalho utilizou-se a dissolução preconizada no método USEPA 3050B, apropriada apenas para elementos ambientalmente possíveis de chegar à cadeia alimentar, podendo ser esta uma das causas do erro relativo elevado para alguns elementos traços como Al, As e Cd. O desvio padrão relativo (RSD) encontrado para o As, Cd, Pb e Se indicam baixa precisão devido a interferências espectrais e de matriz mostrando que mesmo em valores elevados de robustez do plasma ainda assim não são eliminados todas as fontes de interferência, para esses elementos sugeriu-se a utilização do gerador de hidretos acoplado ao ICP-OES, mesmo assim, a técnica de ICP-OES mostrou-se adequada para análise simultânea dos outros 10 elementos traços pesquisados.

Para trabalhos futuros deve-se caracterizar o sedimento quanto à presença de elementos traços, destacando um número maior de amostragens, durante um intervalo de tempo maior, visto que alterações físico-químicas e biológicas no ambiente alteram significativamente as concentrações destes elementos no sedimento. Recomenda-se a não interferência antrópica capaz de alterar as condições de pH e oxirredução pois isto, pode se liberar os elementos traços ligados ao sedimento para a coluna d'água e, conseqüentemente, para a biota.

O amostrador de testemunho permitiu identificar historicamente a presença de elementos traços, o que levou a proposta de trabalhos futuros com datação associada à análise destes elementos. A caracterização do sedimento por análise termogravimétrica mostrou-se aplicável permitindo identificar quantitativamente umidade, a matéria orgânica total e a fração residual (mineral).

A interpretação dos resultados por aplicação da técnica multivariada PCA mostrou as correlações entre os elementos traços que não seriam possíveis de serem observados, por análise univariada, confirmando a importância desta técnica, quando se tem um número elevado de dados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGEMIAN, H.; CHAU, A. S. Y. **Evolution of extraction techniques for determination of metals in aquatic sediments**. Analytical Chemistry 101, 1976, p. 761-767.

ALLAIN P, MAURAS Y, KRARI N, DUCHIER J, COURNOT A, LARCHEVEQUE J. **Plasma and urine aluminium concentrations in healthy subjects after administration of sucralfate**. J Clin Pharmacol, Apr, 1990, p. 29(4):391–395.

ALLOWAY, B. J., AYRES, D. C. Chemical. **Principles of environmental pollution**. Londres: Blackie A & P, 1994. 304 p.

ANDRADE, H. K. **Aqüicultura para o desenvolvimento sustentável** - CNPQ. 1. ed. Brasília, 2000. 399 p.

ANJOS, L.H.C. dos. **Caracterização, gênese e classificação de aptidão agrícola de uma seqüência de solos do Terciário na região de Campos, RJ**. Rio de Janeiro: UFRRJ, 1985. 194p., Dissertação de Mestrado.

AZEVEDO, I.C.D.A.D., NASCENTES, R., AZEVEDO, R.F., MATOS A.T., GUIMARÃES, L.M. Coeficiente de dispersão hidrodinâmica e fator de retardamento de metais pesados em solo residual compactado. Solos e Rochas – **Revista Brasileira de Geotecnia**. São Paulo: v.26, n. 3, 2003. p 229-249.

BARBOSA, C. D. R. et al. **Avaliação dos aportes de hidrocarbonetos à Lagoa dos Patos (RS-Brasil)**. Dissertação de Mestrado. Fundação Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande-RS, 2006.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Trad. A.M.L. Receio e L.C.M. Carrera, 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BARNES, R. M., Determination of trace elements in biological materials by inductively coupled plasma spectroscopy with novel chelating. **Biological Trace Element Research**. Vol 6, n 1, feb. 1984, p 93-103.

BARTLETT, R.J.; JAMES, B.R. **Studyng dried, stored soil samples – some pitfalls.** Soil Soc. Am. J., 1980, p. 44,721-724.

BERGER, A.R; IAMS, W.J. **Geoindicators:**. Assessing rapid environmental changes in earth systems. Balkema, Rotterdam, 1996, 466 p.

BERNARDES, F.; Serra lança projeto que vai recuperar nascentes da Lagoa Juara. Vitória(ES), 26 mar. 2008. Disponível em: <<http://www.seculodiario.com>> Acesso em: 18 jul. 2008.

BOAVENTURA, R.A.R. A determinação de micropoluentes em águas superficiais através dos sedimentos ou de plantas aquáticas. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, 38: 21-24, 1989.

BOUMANS, P.W.J.M. **Inductively Coupled plasma Emission Spectroscopy:** Part 1, Methodology, Instrumentation and Performace, ed. Wiley Interscience, NY, 1987, pp 195-202.

BOSTELMANN, E. **Avaliação da concentração de metais em amostras de sedimentos do Reservatório Billings, Braço Rio Grande, São Paulo, Brasil.** 2006, USP. Dissertação de mestrado.

BOZELLI, R.L. *et al.* **Padrões de funcionamento das lagoas do baixo rio doce:** variaveis abioticas e clorofila a (Espírito Santo - Brasil) Acta Limnol. Brasil. v. IV, 1992.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 344**, de 25 de março de 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, Edição nº 87 de 07/05/2004.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 53, seção 1, 58-63, 2005.

CASTRO, A.F.R. **Controlo da qualidade em análise química.** RELACRE - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 2004, 13 p.

CARVALHO JÚNIOR, J.; BRAGANÇA, R.; RIBEIRO, E.; BENITES V. **Comparação entre Métodos de Determinação de Carbono Orgânico do Solo e das Frações húmicas** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 1997. Rio de Janeiro: SBCS/ EMBRAPA, 26, Rio de Janeiro, 1997. Trabalhos. Rio de Janeiro: SBCS/EMBRAPA, 1997.

CARVALHO, I. G. **Fundamentos da Geoquímica dos Processos Exógenos**. Bureau Gráfica e Editora Ltda. Salvador. Bahia, 1995, 239p.

CETESB. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**, São Paulo, 2002, 73p.

CHARLES B. B.; FREDEEN J. **Fredeen, Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**, 2<sup>nd</sup> Edition, Perkin Elmer Corporation. 1997

CLEMENT, R.E.; YANG, P.W. & KOESTER C.J, Environmental Analysis. **Analytical Chemistry**, 69, 1997, p. 251-287.

COKER, E.G. & MATTHEWS, P.J. **Metals in sewage sludge and their potential effects in agriculture**. Water Sci. Tech., 1983, 15:209-225.

COTTA, J. A. O., REZENDO M. O . O.; PIOVANI, M. R. **Avaliação do teor de metais em sedimentos do rio Betari no Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR – São Paulo, Brasil**. Química Nova. Vol 29, no 1, 2006, p. 40-45.

CUNHA, L.V. **Sedimentos, degradação do ambiente e qualidade da água**. Memória N°144, Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa. 1974.

CURTIUS, A J. *et al.* **Avaliando a contaminação por elementos traço em atividades de maricultura: resultados parciais de um estudo de caso realizado na ilha de Santa Catarina, Brasil**. Química Nova, São Paulo, v. 26, n. 1, Jan. 2003.

DAHLQUIST, RL; KNOLL, JW. Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: analysis of biological materials and soils for major, trace, and ultra-trace elements. **Appl. Spectrosc.**, v. 32, 1978, p. 1-29.

DAVIS, A. C.; ALLIGOOD, B. W.; CALLOWAY JR, C. P.; JONES, B. T.; Direct determination of cadmium in urine by ETV-ICP analysis using a tungsten coil atomizer **Appl. Spectrosc.** 2005, 59, 1300.

DAVIS, J.A.; KENT, D. B. **MINERALOGY**, mineral-water interface geochemistry, eds. Hochella, M.F., Jr & White, A. F. v. 23, 1990, p. 177-260.

DENNAUD, J.; HOWES, A.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M.; Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers. **Spectrochim. Acta** 2001, B 56, 101.

DUARTE, M.N.; CURI, N.; PÉREZ, D.V.; KAMPF, N.; CLAESSEM, M.E.C.; **Mineralogia, química e micromorfologia de solos de uma microbacia nos tabuleiros costeiros do Espírito Santo**. Pesq. agropec. bras., Brasília, v. 35, n. 6, June 2000.

DUBUISSON, C.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M.; TODOLI, J. L. **Minimization of acid effects at low consumption rates in an axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometer by using micronebulizer-based sample introduction systems**. J. Anal. At. Spectrom. 1998, 13, 63.

EDGEELL, K. **USEPA Method Study 37 - SW-846 Method 3050 Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils**. EPA Contract No. 68-03-3254, November 1988.

ESTEVEES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 1988. 574p.

FERGUSON, J. E. **The heavy elements: Environmental Impact and Health Effects, Reader in Chemistry**, University of Canterbury, New Zealand, 1993.

FONSECA, O.O.M. da. **Caracterização e classificação de solos latossólicos e podzólicos desenvolvidos nos sedimentos terciários no litoral brasileiro**. Rio de Janeiro : UFRRJ, 1986. 185p. Dissertação de Mestrado.

FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J. J.; DUTRA, C. V.; GOMES, C. B.; **Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas a Geologia**. Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo – SP, 1984.



FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**, Springer-Verlag, 2nd revised, ed. New York, 486 p. 1981.

FÖRSTNER, U. Contaminated Sediments. Springer-Verlag. Berlim. Lecture notes in Earth Sciences, v. 21, 1989, 157p.

FRANCIOSO, O.; CIAVATTA, C.; MONTECCHIO, D.; TUGNOLI, V.; SÁNCHEZ-CORTÉZ, S.; GESSA, C. Quantitative estimation of peat, brown coal and lignite humic acids using chemical parameters,  $^1\text{H}$ -NMR and DTA analyses. **Bioresource Technology**, 88: 189-195. 2003

GARCIA, E. E.; NOGUEIRA, A. R. A.; NOBREGA, J. A.; **J. Anal. At. Spectrom.** 1990, 16, 825.

GILFRICH J. V., BIRKS L. S. **Estimation of detection limits in X-ray fluorescence spectrometry**. Anal Chem, 1984, 56:77–79.

GONÇALVES, R. S. L.; FREIRE, G. S. S.; NETO V.A.N. Determinação das concentrações de cádmio, cobre, cromo e zinco, na ostra *Crassostrea rhizophorae* dos estuários dos rios Cocó e Ceará. **Revista de Geologia**, Vol. 20, nº 1, 57-63, 2007.

GONG B.; WANG Y., ICP-AES. Determination of traces of noble metal ions pre-concentrated and separated on a new polyacrylacylaminothiourea chelating fiber. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. Vol. 372, no 4, Feb, 597-600 p., 2002

GOODMAN & GILMAN; WILSON, J. D. **As Bases farmacológicas da terapêutica**. In: \_\_\_\_\_ KLAASSEN, C. D. (Eds.). Metais pesados e Antagonistas dos metais pesados. Rio de Janeiro: Mc Graw Hill, 2001. p. 1389-1407.

GREENFIELD, S.; JONES, I.L.I.; BERRY, T.C. **High pressure plasmas as spectroscopy emission sources**. Analyst, v. 89, 1964, p. 713-720.

HART, B. Trace metal complexing capacity of natural waters: a review. **Environ. Technol. Lett.**, 2, 1981, p. 95-110.

HOUSEAUX, J.; MERMET, J. M.; **J. Anal. At. Spectrom.** 2000, 15, 979.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. **Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Beryllium, Cadmium, Mercury, and Exposures in the Glass Manufacturing Industry.** Lyon:IARC, 1993. v.58, 444p.

IPQ. **Guia para aceitação de calibrações em laboratórios químicos. Guia LAB/G01.** 3ª Edição. Instituto Português da Qualidade, 2000, 11 p.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2<sup>nd</sup> Edition (1997). <http://www.chemsoc.org/chembytes/goldbook/>.

JACKSON, J. E. **A user's guide to principal components.** New York: John Wiley & Sons, 2003,

JACKSON, J. A. **Glossary of Geology.** Fourth edition. American Geological Institute, Alexandria, Virginia, 1997, 769 p.

JACOMINE, P.K.T. **Fragipans em solos de "tabuleiros": características, gênese e implicações no uso agrícola.** Recife: UFRPE, 1974. 113p. Tese de Livre Docência.

JESUS, H. C.; COSTA, E. A.; MEDONÇA, A. S. F.; ZANDONADE, E.; **Química Nova.** 2004, 27, 378.

JONES, B.; BOWSER, C. **Em Lakes: Chemistry, Geology, Physics;** Springer- Verlag: New York, 1978, p. 179.

JOHNSON, R. A; WICHERN, D. W. **Applied Multivariate Statistical Analysis.** 5ª ed. Prentice Hall, 2002.

KIMBROUGH; D.E.; WAKAKUWA, J. R. Acid Digestion for Sediments, Sludges, Soils, and Solid Wastes. A Proposed Alternative to EPA SW 846 Method 3050, **Environmental Science and Technology**, Vol. 23, July, 1989, p. 898.

LAYBAUER, L. **Análise de Transferência de Metais Pesados em águas e Sedimentos Fluviais na Região das Minas de Camaquã, RS.** Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-graduação em Geociências da UFRGS, Porto Alegre, RS, 1995, 164p.

LAWRENCE K. E., RICE G. W., FASSEL V. A. Direct liquid sample introduction for flow injection analysis and liquid chromatography with inductively coupled, argon plasma spectrometric detection. **Anal. Chem.**, 1984, 56 (2), pp 289–292

LEAL, P.R. **Avaliação de Indicadores do estado trófico de uma lagoa costeira:** Lagoa Jacuném (Serra/ES) Monografia (Graduação em Oceanografia). Centro de Ciências Humanas e Naturais da Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2006.

MACEDO, J.A. B de. **Introdução a Química Ambiental** – Química & Meio Ambiente & Sociedade. Juiz de Fora (MG): Editado por Jorge Macedo, 2002. 487 p.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu Impacto Ambiental:** metais pesados, mitos, mistificação e fatos, Produquímica, São Paulo, 1994.

MANAHAN, S. E. 1993. **Environmental Chemistry**. 7<sup>nd</sup> ed. Lewis Publishers. Londres, 1983, p. 374-475.

McLAUGHLIN, M.J.; ZARCINAS, B.A.; STEVENS, D.P. & COOK, N. Soil testing for heavy metals. **Comm. Soil Sci. Plant Anal.**, 31:1661-1700, 2000.

MENDHAM, M.; RCDENNEY, R.; BARNES, J.; THOMAS, M. J. K.; **VOGEL - Análise Química Quantitativa**, Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2002.

MERMET, J. M.; Towards total-consumption pneumatic liquid micro-sample-introduction systems in ICP spectrochemistry; **J. Anal. At. Spectrom.** 2002, 17, 1065.

\_\_\_\_\_. Is it still possible, necessary and beneficial to perform research in ICP-atomic emission spectrometry?. **J. Anal. At. Spectrom.**, 2005 20, 11.

MINGOTI, S. A.; **Análise de dados através de métodos de estatística multivariadas:** uma abordagem aplicada. Belo Horizonte. Ed. UFMG, 2005, 297 p.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M.A.; MACHADO, P.L.O A.; OLIVEIRA, E.D. & YMASHITA, M. Manganese dynamic in acid soils and uptake by maize seedings. **Comm. Soil Sci. Plant. Anal.**, 27:2349-2359, 1996.

MOREIRA, R. C. A. ; BOAVENTURA, G. R., Referência Geoquímica Regional para a Interpretação das Concentrações de Elementos Químicos nos Sedimentos do Lago Paranoá-DF. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 6, 2003, p. 812-820.

MOTA, S. **Preservação e conservação de recursos hídricos**, ABES: Rio de Janeiro, 1995

MOZETO, A. A.; Caracterização do estoque de metais pesados, compostos **orgânicos voláteis e nutrientes dos sedimentos e dos particulados das represas do Guarapiranga e Billings**, RMSP, Universidade Federal de São Carlos: Brasil, 1997

MUDROCH, A.; MACKNIGHT, S. D. Handbook of techniques for aquatic sediment sampling. Boca Raton; **CRC Press Inc.** 1991. 210p.

NASCIMENTO, M. R. L.. **Proposição de Valores de Referência para Concentração de Metais e Metalóides em sedimentos limnicos e fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Tietê, S.P.** Tese de Doutorado da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2003, 111p.

OLIVEIRA, M. R.; **Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três Marias, Minas Gerais.** Tese Doutorado em Geologia. Instituto de Geociências Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

PETRY, C. F.; POZEBON, D.; BENTLIN, F. R. S.; Evaluation of ICP-OES Applicability for Trace Element Determination in Environmental Samples; **At. Spectrosc.** 2005, 26, 19.

PROVENZANO, M.R.; SENESI, N. Thermal properties of standard and reference humic substances by differential scanning calorimetry. **Journal of Anal. Colorimetry**, 1999, p. 57: 517-526.

REID, M. K.; SPENCER, K. L. Use of principal components analysis (PCA) on estuarine sediments datasets: The effect of data pretreatment. **Environment Pollution**. Vol 157, aug-set 2009. pg 2275-2281.

ROCHA, J. C., ROSA, A. H. **Substâncias Húmicas Aquáticas: interações com espécies metálicas**. São Paulo: Ed. UNESP, 2003.

SALOMONS, W.; FORSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1984, 349 pp.

SATARUG, S.; BAKER, J. R.; URBENJAPOL, S.; HASWELL-ELKINS, M.; REILLY, P.; WILLIAMS, D. J.; MOORE, M. R. **A global perspective on cadmium pollution and toxicity in non-occupationally exposed population**. Toxicology Letters, v. 137, 2003, p. 65-83.

SEILER H.G., SIGER H., Editors, **Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds**, Marcel Dekker, New York, 1988.

SHUMAN, L.M. Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. **Soil Sci.**, 1988, p.146:192-198.

SILVA, A. C., TORRADO, P. V., ABREU JUNIOR, J. de S. **Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo**. R. Un. Alfenas, Alfenas, 1999, p. 5:21-26.

SILVA, Júlio C. J.; BACCAN, Nivaldo; NOBREGA, Joaquim A.. Analytical performance of an inductively coupled plasma optical emission spectrometry with Dual View configuration. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 14, n. 2, Apr. 2003.

SILVÉRIO, P. F.. **Bases Técnico-científicas para a derivação de valores-guias de qualidade de sedimentos para metais: experimentos de campo e laboratório**. Tese de doutorado da escola de Engenharia da UFSCAR. São Carlos, S.P. 2003

SKINNER, B. J. **Earth resources**. Third edition. Prentice-Hall, Inc., USA, 1986, 182p.

SPECTRO - **User's Guide of spectro-ICP-OES** - Manual do usuário, 1999

STEPAN, M.; MUSIL, P.; POUSSEL, E.; MERMET J.M.; Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; **Spectrochim. Acta** 2001, B 56, 443.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. New York, John Wiley, 1994. 496pp.

STEWART, I. I.; OLESIK, J. W.; Steady state acid effects in ICP-MS **J. Anal. At. Spectrom.** 1998, 13, 1249.

TAN, K. H. Formation of Metal-Humic acid complexes by titration and their characterization by differential thermal analysis and infrared spectroscopy. **Soil Biol. Biochem.** Vol 10. 1978. 123pp. (CNPq).

TARDY, Y.; NAHON, D. **Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe<sup>3+</sup>-kaolinite in bauxites and ferricretes: an approach to the mechanism of concretion formation.** American Journal of Science, New Haven, v.285, 1985, p.865-903.

TAVARES, T. M. & CARVALHO, F. M. **Avaliação de Exposição de populações Humanas a Metais Pesados no Ambientes: Exemplos do Recôncavo Baiano.** Química Nova, 15, 2, 1992, p. 147-155.

TESCH, S.; OTTO, M. Application of principal component analysis to the interpretation of brown coal properties. **Fuel**, 74, 7, 1995, p. 978-982,

THOMSEN V.; ROBERTS G.; BURGESS, K. The concept of background equivalent concentration in spectrochemistry; **Spectroscopy** 15(1), 2000, p. 33–36.

TREVIZAN, Lilian C.; NOBREGA, Joaquim A.. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: an overview of applications. **J. Braz. Chem. Soc.** São Paulo, v. 18, n. 4, 2007.

VENEZUELA, T. C. 2001. **Determinação de Contaminantes Metálicos (Metal Tóxico) num solo adubado com composto de lixo em área olerícola no município de Nova Friburgo- R.J.** Dissertação de Mestrado da Escola de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, 2001, 96p.

VINES, S. K. **Simple Principal Components.** Applied statistics, 49, Part 4, 2000, p. 441-451.

WALTER, I. & CUEVAS, G. Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application. **Sci. Total Environ.**, 1999, 226:113-119.

WENDT, R. H.; FASSEL, V. A. **Induction-coupled plasma spectrometric excitation source**. Analytical Chemistry, v. 37, 1964, p. 920-922.

WHO (World Health Organization). **The World Health Report 1998 Life in the 21st century A vision for all**, Geneva; 1998.

\_\_\_\_\_. **Cadmium. Environmental Health Criteria**. Geneva. n. 134, 1992.

YABE, M. J. S. **Determinação de Metais Pesados em Águas Superficiais por ICP-AES Objetivando Caracterização e Recuperação de Bacias Hidrográficas**, 1995. Tese de Doutorado – USP.

## **APÊNDICES**



# APÊNDICE A



SUBGERÊNCIA DE ANÁLISE E PARÂMETROS AMBIENTAIS  
Laboratório de Análises "Moacyr Cavalheira de Mendonça"

## MONITORAMENTO DE ÁGUAS INTERIORES NO ESPÍRITO SANTO - 2007

BACIA HIDROGRÁFICA: REIS MAGOS

Corpo Hídrico	Ponto de coleta	Data da Coleta	Condutividade** (µS/cm)	Salinidade** (%)	Clorofila-a** (µg/mL)	Surfactantes** (mg/L)	DQO** (mg/L)	DBO (mgO2/L)	P total (mg/L)	N total (mg/L)	OD (mgO2/L)	Sól. Totais (mg/L)	Temp. ar (°C)	Temp. água(°C)	Turbidez (UNT)	pH	Colif. (NMP/100mL)	IQA	
Rio Timbui	RMA2C001	31/5/2007	6,54	0,0	2	-	<20,0	0,0	0,001	1,837	9,0	52	19,5	17,4	9	6,30	17000	61	1º camp.
		16/8/2007	51,80	0,0	2	-	30,0	2,8	0,009	0,640	8,4	44	24,2	19,0	12	7,10	2400	68	2º camp.
		26/11/2007	40,40	0,0	1	<0,1	<20,0	0,0	0,000	0,160	7,5	76	26,5	22,4	15	7,29	13000	61	3º camp.
	RMA2C005	31/5/2007	14,00	0,0	2	-	30,0	5,8	0,127	2,770	4,3	67	22,8	18,2	17	6,11	70000	46	1º camp.
		16/8/2007	97,10	0,0	-	-	35,0	6,3	0,250	0,530	3,2	65	23,4	19,7	28	6,65	54000	40	2º camp.
		26/11/2007	97,00	0,0	4	<0,1	<20,0	5,4	0,107	0,100	1,5	75	26,8	22,7	18	6,68	70000	37	3º camp.
Rio Fundão	RMA2D010	30/5/2007	8,47	0,0	2	-	<20,0	0,0	0,001	0,850	8,0	34	27,7	22,0	11	6,27	90	77	1º camp.
		16/8/2007	50,50	0,0	-	-	<20,0	1,0	0,011	0,870	7,4	79	21,7	22,4	21	7,20	2400	70	2º camp.
		26/11/2007	44,70	0,0	*	<0,1	<20,0	2,1	0,000	0,120	7,0	39	26,0	25,5	14	6,86	3300	70	3º camp.
	RMA2D015	31/6/2007	12,56	0,0	3	-	<20,0	0,0	0,095	2,580	6,2	59	25,7	21,9	13	6,26	3000	63	1º camp.
		16/8/2007	87,70	0,0	-	-	35,0	1,0	0,121	0,830	5,2	63	22,3	22,3	12	6,63	5400	64	2º camp.
		26/11/2007	53,60	0,0	2	<0,1	<20,0	0,0	0,001	0,130	6,6	64	26,1	25,7	11	6,88	3300	69	3º camp.
Lagoa Jacuném	LJA1L001	26/6/2007	41,70	0,0	160	0,1	45,0	8,4	0,083	8,900	4,7	1287	23,0	23,9	33	7,12	2400	47	1º camp.
		20/9/2007	239,00	0,0	183	0,2	50,0	6,2	0,369	0,050	3,2	180	26,2	25,2	36	6,85	220	51	2º camp.
																			3º camp.
	LJA1L010	26/6/2007	45,40	0,0	184	0,1	40,0	10,4	0,058	0,300	7,0	136	21,9	23,9	39	7,40	90	72	1º camp.
		20/9/2007	230,00	0,0	217	0,2	75,0	6,2	0,328	0,100	8,3	167	25,4	25,2	59	7,28	110	66	2º camp.
		5/12/2007	245,00	0,0	114	<0,1	45,0	11,2	0,324	0,660	7,7	132	30,6	29,3	43	7,27	230	64	3º camp.
	LJA1L020	26/6/2007	39,90	0,0	97	<0,1	40,0	3,8	0,001	0,080	7,3	140	28,8	24,8	30	7,41	1700	66	1º camp.
		20/9/2007	229,00	0,0	79	0,2	40,0	8,6	0,115	0,040	3,7	181	27,8	25,2	34	6,82	18	59	2º camp.
		21/11/2007	217,00	0,0	88	<0,1	35,0	9,2	0,147	1,000	4,1	155	22,6	26,1	30	7,53	130	53	3º camp.
Lagoa Juara	LJU1L001	27/6/2007	42,80	0,0	284	0,3	60,0	7,0	0,058	2,440	11,7	158	25,3	24,2	45	8,99	1400	60	1º camp.
		20/9/2007	981,00	0,0	319	0,1	70,0	8,6	0,383	0,060	13,1	683	30,7	25,6	58	9,06	1100	46	2º camp.
		21/11/2007	1085,00	0,4	38	0,3	55,0	12,6	0,370	3,340	1,2	695	22,9	24,9	53	6,92	9200	32	3º camp.
Rio Jacaraípe	JAC2C001	26/6/2007	41,60	0,0	96	<0,1	40,0	8,4	0,029	0,160	4,8	140	30,4	25,0	35	7,16	70	63	1º camp.
		20/9/2007	242,00	0,0	108	0,1	50,0	9,2	0,240	0,100	2,5	183	30,2	26,0	34	6,72	110	46	2º camp.
		21/11/2007	241,00	0,0	61	<0,1	40,0	12,8	0,168	2,180	2,1	187,5	21,9	25,0	31	7,36	490	45	3º camp.
	JAC1E005	26/6/2007	53,30	0,0	82	<0,1	50,0	5,4	0,104	0,070	2,9	31	23,9	24,1	39	6,72	500	54	1º camp.
		20/9/2007	1150,00	0,0	191	0,2	75,0	5,2	0,312	0,030	9,4	713	28,0	25,3	43	8,85	78	65	2º camp.
		21/11/2007	1477,00	0,7	22	0,6	42,0	10,0	0,360	3,000	1,1	934	21,9	24,7	37	7,00	490	36	3º camp.

\* Não detectado

\*\*Parâmetros que não compõe o Índice IQA

LEGENDA - IQA	
CATEGORIA	PONDERAÇÃO
ÓTIMA	79<IQA≤100
BOA	51<IQA≤79
REGULAR	36<IQA≤51
RUIM	19<IQA≤36
PÉSSIMA	IQA≤19

# APÊNDICE B



SUBGERÊNCIA DE ANÁLISE E PARÂMETROS AMBIENTAIS  
Laboratório de Análises Ambientais "Moacyr Carvalheira de Mendonça"

## MONITORAMENTO DE ÁGUAS INTERIORES NO ESPÍRITO SANTO - 2008

BACIA HIDROGRÁFICA: REIS MAGOS

Corpo Hídrico	Ponto de coleta	Data da Coleta	Chuva últimas 24h	Condutividade** (µS/cm)	Salinidade** (%)	Clorofila-a** (µg/mL)	Surfactantes** (mg/L)	DQO** (mg/L)	DBO (mgO <sub>2</sub> /L)	P total (mg/L)	N total (mg/L)	OD (mgO <sub>2</sub> /L)	Sól. Totais (mg/L)	Temp. ar (°C)	Temp. água(°C)	Turbidez (UNT)	pH	Colif. (NMP/100mL)	QA	
Rio Timbui	RMA2C001	18/3/2008	sim	41,40		1	<0,1	20	2,0	0,015	0,633	6,7	410	23	18,3	13	7,36	11000	57	1º camp.
		19/06/2008	não	31,00		*	0,2	<20	1,2	0,003	2,236	8,4	130	21,0	17,0	8	9,12	13000	59	2º camp.
		21-08-2008	não	55,00		1	<0,1	<20	1,8	0,004	0,499	7,5	40	21,0	20,0	6	7,72	490	81	3º camp.
		10/12/2008	não	43,00		*	***	<20	5,8	0,530	0,674	***	70	25,8	22,2	***	7,01	1700	Falta Parâmetro	4º camp.
	RMA2C005	18/3/2008	sim	83,30		1	<0,1	128,0	7,0	0,264	2,655	1,9	870	25,6	20,2	33	6,99	1600000	27	1º camp.
		19/06/2008	não	88,90		*	0,8	<20	8,6	0,412	2,031	1,8	140	23,0	19,0	34	7,81	110000	31	2º camp.
		21/8/2008	não	235,00		5	0,7	61,0	2,8	0,428	7,690	0,8	80	27,0	21,0	38	7,21	240000	26	3º camp.
		10/12/2008	não	79,00		*	***	<20	3,8	0,510	1,448	***	90	27,8	22,4	***	6,45	140000	Falta Parâmetro	4º camp.
Rio Fundão	RMA2D010	18/3/2008	não	38,30		2	<0,1	<20	2,2	0,001	0,783	6,6	680	25,2	22,7	34	7,44	2700	61	1º camp.
		19/06/2008	não	19,90		1	0,2	<20	1,6	0,005	0,722	8,0	100	25,0	21,0	8	8,81	1300	70	2º camp.
		21/8/2008	não	74,80		2	<0,1	<20	1,4	0,006	0,697	6,7	40	29,5	23,0	10	7,18	1700	66	3º camp.
		10/12/2008	não	38,00		*	***	20,0	3,9	0,510	1,351	***	100	31,3	24,2	***	6,42	330	Falta Parâmetro	4º camp.
	RMA2D015	18/3/2008	sim	425,00		4	<0,1	<20	1,7	0,016	0,721	5,5	40	25,4	25,6	62	7,21	35000	54	1º camp.
		19/06/2008	não	228,00		1	<0,1	<20	3,1	0,041	1,014	5,0	70	23,5	22,0	7	8,60	4900	60	2º camp.
		21/8/2008	não	90,00		2	<0,1	43,0	1,3	0,045	1,116	3,6	100	28,0	23,0	7	7,17	330	63	3º camp.
		10/12/2008	não	46,00		*	***	<20	3,8	0,030	4,259	***	40	31,4	24,7	***	5,88	17000	Falta Parâmetro	4º camp.
Lagoa Jacuném	LJA1L001	7/4/2008	não	250,00		310	<0,1	73,0	22,9	0,366	1,158	8,4	200	28,5	28,5	64	6,98	3500	49	1º camp.
		29/5/2008	não	138,00		176	0,7	77,0	9,4	0,429	2,044	6,1	170	24,0	25,5	48	6,65	110	58	2º camp.
		28/8/2008	não	324,00		178	<0,1	90,0	8,6	0,195	0,964	5,5	210	24,5	25,0	42	6,53	130	59	3º camp.
		3/12/2008	não	157,00		17	0,4	69,0	31,5	0,123	1,136	2,3	130	25,6	27,3	25	6,80	330	40	4º camp.
	LJA1L010	7/4/2008	não	239,00		294	<0,1	65,0	20,5	0,264	1,039	8,3	200	27,0	28,0	59	6,97	68	59	1º camp.
		29/5/2008	não	147,00		157	0,5	64,0	10,5	0,294	2,055	6,8	170	24,5	26,0	47	6,75	40	64	2º camp.
		28/8/2008	não	329,00		211	0,2	73,0	8,2	0,127	0,473	6,5	220	24,0	25,0	51	6,55	78	67	3º camp.
		3/12/2008	não	152,00		20	<0,1	42,0	29,8	0,113	1,053	5,8	100	25,0	27,1	27	6,82	1300	46	4º camp.
	LJA1L020	7/4/2008	não	212,00		213	<0,1	56,0	7,6	0,114	0,742	8,4	230	29,0	29,0	48	7,30	18	74	1º camp.
		29/5/2008	não	131,00		145	0,5	61,0	23,0	0,159	0,941	8,1	160	24,0	25,5	43	6,93	18	61	2º camp.
		28/8/2008	não	345,00		103	<0,1	63,0	6,2	0,058	0,108	8,4	200	26,0	26,0	43	7,41	45	78	3º camp.
		3/12/2008	não	155,00		18	<0,1	53,0	35,1	0,047	0,564	6,9	120	24,9	27,3	23	6,74	230	56	4º camp.
Lagoa Juara	LJU1L001	7/4/2008	não	246,00		28	<0,1	57,0	2,7	0,118	1,938	4,0	220	31,5	29,0	38	6,96	130	59	1º camp.
		29/5/2008	não	192,00		170	0,5	80,0	8,7	0,183	1,338	8,4	220	28,0	27,0	42	7,15	40	73	2º camp.
		28/8/2008	não	899,00		283	<0,1	89,0	12,3	0,071	1,847	8,4	470	28,0	25,0	73	7,50	130	62	3º camp.
		não coletado																	Falta Parâmetro	4º camp.
Rio Jacaraípe	JAC2C001	7/4/2008	não	241,00		195	<0,1	65,0	8,5	0,188	0,971	3,6	210	33,0	29,0	49	6,97	2200	47	1º camp.
		29/5/2008	não	140,00		192	0,5	85,0	10,5	0,227	1,808	2,9	170	25,0	24,5	46	6,77	4300	45	2º camp.
		28/8/2008	não	360,00		133	0,2	98,0	7,0	0,158	0,876	3,4	190	31,0	26,0	43	6,80	790	51	3º camp.
		3/12/2008	não	168,00		12	<0,1	45,0	19,6	0,079	0,079	1,7	130	26,4	26,5	21	6,64	20	44	4º camp.
	JAC2C005	7/4/2008	não	308,00		18	<0,1	51,0	3,2	0,172	3,686	1,8	270	29,5	27,0	36	6,84	110	48	1º camp.
		29/5/2008	não	253,00		97	0,5	89,0	8,2	0,354	2,135	2,2	280	30,0	25,0	34	6,87	4600	38	2º camp.
		28/8/2008	não	1763,00	0,80	198	0,2	106,0	10,0	0,094	4,823	5,6	820	26,0	24,0	51	6,99	6300	50	3º camp.
		3/12/2008	não	551,00		3	<0,1	52,0	20,4	0,063	1,013	1,2	330	26,2	27,0	37	6,74	130	39	4º camp.

\* Não detectado

\*\*Parâmetros que não compõe o Índice IQA

\*\*\*Não foi possível realizar o ensaio

LEGENDA - IQA	
CATEGORIA	PONDERAÇÃO
ÓTIMA	79-IQA≤100
BOA	51-IQA≤79
REGULAR	36-IQA≤51
RUIM	19-IQA≤36
PESSIMA	IQA≤19